

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 54 279.1

Anmeldetag:

20. November 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Multimetallocidmassen

IPC:

C 01 G 1/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

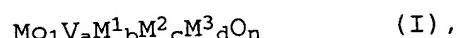
A handwritten signature in black ink, appearing to read "Dr. Letang". The signature is fluid and cursive, with a large, stylized initial letter.

Letang

## Patentansprüche

## 1. Multimetallocidmasse der allgemeinen Stöchiometrie I

5



mit

10  $\text{M}^1$  = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfas-  
send Te und Sb;

$\text{M}^2$  = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfas-  
send Nb, Ti, W, Ta und Ce;

15  $\text{M}^3$  = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfas-  
send Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn,  
In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

a = 0,01 bis 1,

b = > 0 bis 1,

20 c = > 0 bis 1,

d = > 0 bis 0,5 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit  
der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I)  
bestimmt wird,

25 deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k auf-  
weist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln ( $2\Theta$ )  
 $22,2 \pm 0,5^\circ$  (h),  $27,3 \pm 0,5^\circ$  (i) und  $28,2 \pm 0,5^\circ$  (k) liegen,  
wobei

30 - der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms  
der Intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite  
von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist,

35 - die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die  
Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes k die Beziehung  
 $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

40 - definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des  
Beugungsreflexes k jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt,

## 2

dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine Multimetall-oxidmasse (I) eine solche ist, deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweist.

5

2. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $0,67 \leq R \leq 0,75$ .

3. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

10 dass  $0,69 \leq R \leq 0,75$ .

4. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

dass  $0,71 \leq R \leq 0,74$ .

15 5. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R = 0,72$ .

6. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ihre spezifische Oberfläche 11  
20 bis  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt.

7. Multimetalloxidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass ihr Röntgendiffraktogramm noch weitere Beugungsreflexe mit ihrer Scheitelpunktlage bei den  
25 nachfolgenden Beugungswinkeln- $2\Theta$  aufweist:

$9,0 \pm 0,4^\circ$  (1),

$6,7 \pm 0,4^\circ$  (o), und

$7,9 \pm 0,4^\circ$  (p).

30

8. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Röntgendiffraktogramm noch weitere Beugungsreflexe mit ihrer Scheitelpunktlage bei den nachfolgenden Beugungswinkeln- $2\Theta$  aufweist:

35

$29,2 \pm 0,4^\circ$  (m), und

$35,4 \pm 0,4^\circ$  (n).

40

9. Multimetalloxidmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Intensität der Beugungsreflexe h, i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:

45  $h = 100$ ,

i = 5 bis 95,

l = 1 bis 30,

m = 1 bis 40,

$\circ = 1$  bis 30,  
 $p = 1$  bis 30, und  
 $q = 5$  bis 60.

- 5 10. Multimetallocidmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $a = 0,05$  bis 0,6.
11. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass  $b = 0,01$  bis 1.
- 10 12. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass  $c = 0,01$  bis 1.
- 15 13. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass  $d = 0,0005$  bis 0,5.
14. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass
- 20       $a = 0,1$  bis 0,6;  
           $b = 0,1$  bis 0,5;  
           $c = 0,1$  bis 0,5 und  
           $d = 0,001$  bis 0,5.
- 25 15. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass  $M^2$  zu wenigstens 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.
16. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
- 30      dadurch gekennzeichnet, dass  $M^2$  zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.
17. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass  $M^2$  ausschließlich Nb ist.
- 35 18. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass  $M^3$  wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga ist.
- 40 19. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass  $M^3$  wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.
20. Multimetallocidmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 17,
- 45      dadurch gekennzeichnet, dass  $M^1 = \text{Te}$ ,  $M^2 = \text{Nb}$  und  $M^3 =$  wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co und Pd.

21. Multimetallocidmasse, die wenigstens eine Multimetallocidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 enthält und deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweist.
- 5 22. Multimetallocidmasse nach Anspruch 21, in der die Multimetallocidmasse (I) in mit wenigstens einem feinteiligen Material aus der Gruppe umfassend Siliciumdioxid, Titan-dioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Nioboxid verdünnter Form vorliegt.
- 10 23. Multimetallocidmasse, die zu  $\geq 80$  Gew.-% wenigstens eine Multimetallocidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 enthält und deren Röntgendiffraktogramm einen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweist.
- 15 24. Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasen-oxidation wenigstens eines gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass als katalytische Aktivmasse wenigstens eine Multimetallocidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 verwendet wird.
- 20 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff Propan, Propen oder ein Gemisch aus Propan und Propen ist.
- 25 26. Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenam-moxidation wenigstens eines gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass als katalytische Aktivmasse wenigstens eine Multimetallocidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 verwendet wird.
- 30 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff Propan, Propen oder ein Gemisch aus Propan und Propen ist.
- 35 28. Verwendung wenigstens einer Multimetallocidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 als Katalysator für eine heterogen ka-talisierte partielle Oxidation und/oder Ammonoxidation wenigstens eines gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasser-stoffs.
- 40 29. Verfahren zur Herstellung einer Multimetallocidmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man aus Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein inniges Trockengemisch erzeugt, dieses bei Temperaturen von 350 bis
- 45

**5**

700°C calciniert und das dabei resultierende Produkt mit einer wässrigen Lösung einer organischen und/oder anorganischen Säure wäscht.

**5**

**10**

**15**



**20**

**25**

**30**



**35**

**40**

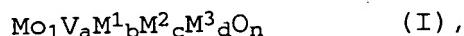
**45**

## Multimetallocidmassen

## Beschreibung

**5**

Vorliegende Erfindung betrifft Multimetallocidmassen der allgemeinen Stöchiometrie I

**10**

mit

$\text{M}^1$  = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

**15**  $\text{M}^2$  = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta und Ce;

$\text{M}^3$  = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Re, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

**20**

a = 0,01 bis 1,

b = > 0 bis 1,

c = > 0 bis 1,

d = > 0 bis 0,5 und

**25** n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k aufweist,  
**30** deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln ( $2\Theta$ )  $22,2 \pm 0,5^\circ$  (h),  $27,3 \pm 0,5^\circ$  (i) und  $28,2 \pm 0,5^\circ$  (k) liegen, wobei

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist,
- die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes k die Beziehung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der R das durch die Formel

$$\mathbf{40} \quad R = P_i / (P_i + P_k)$$

- definierte Intensitätsverhältnis ist, und
- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt und die dadurch gekennzeichnet sind, daß

## 2

die wenigstens eine Multimetallocidmasse (I) eine solche ist, deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweist.

- 5 Ferner betrifft vorliegende Erfindung die Herstellung von Multimetallocidmassen (I) und deren Verwendung zur heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammonoxidation von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen.
- 10 Multimetallocidmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) und mit einem stöchiometrischen Koeffizienten  $d = 0$ , die durch erhältlich sind, dass man ein inniges Trockengemisch ihrer elementaren Konstituenten in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre calciniert, sind z.B. aus der EP-A 318295 bekannt. Sie eignen sich
- 15 z.B. für die heterogen katalysierte Ammonoxidation von Propan oder iso-Butan zur Herstellung von Acrylnitril bzw. Methacrylnitril und sind dadurch gekennzeichnet, daß sie einen hohen amorphen Strukturanteil aufweisen.
- 20 Aus der EP-A 512846 ist bekannt, dass die Performance der Multimetallocidmassen der EP-A 318295 durch Zusatz von Promotorelementen  $M^3$  im Hinblick auf ihre Verwendung als Katalysatoren für die partielle Ammonoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen verbessert werden kann.
- 25 Aus der EP-A 529853, der EP-A 603836, der EP-A 608838, der EP-A 767164, der EP-A 895809 und der EP-A 962253 sind Multimetallocidmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) und mit einem stöchiometrischen Koeffizienten  $d = 0$  bekannt, die dadurch
- 30 erhältlich sind, dass man ein inniges Trockengemisch ihrer elementaren Konstituenten in einer an Sauerstoff im wesentlichen freien Atmosphäre calciniert. Sie eignen sich im Vergleich mit den Multimetallocidmassen der EP-A 318295 und der EP-A 512846 noch besser als Katalysatoren für die heterogen katalysierte partielle Ammonoxidation und/oder Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Letzteres insbesondere dann, wenn das innige Trockengemisch als Katalysatorvorläufer durch Sprühtrocknung erzeugt wurde.
- 35 Dies wird in den zitierten Schriften darauf zurückgeführt, dass diese Multimetallocidmassen herstellungsbedingt weitgehend in einer spezifischen Kristallstruktur kristallin vorliegen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ihr Röntgendiffraktogramm bei den  $2\Theta$ -Scheitelpunkt-Lagen  $22,1 \pm 0,3^\circ$ ,  $28,2 \pm 0,3^\circ$ ,  $36,2 \pm 0,3^\circ$ ,  $45,2 \pm 0,3^\circ$  und  $50,0 \pm 0,3^\circ$  intensitätsstarke Beugungsreflexe aufweist.

Aus der Lehre der DE-A 19835247, der EP-A 1090684 und der WO 0206199 ist bekannt, dass die vorgenannte spezifische Kristallstruktur lediglich eine kristalline Phase bildet, in welcher solche Multimetallocidmassen auftreten können. Diese kristalline Phase wird in der vorgenannten Literatur in der Regel als k-Phase bezeichnet.

Eine zweite spezifische Kristallstruktur in der die relevanten Multimetallocidmassen auftreten können wird in der Regel als i-Phase bezeichnet. Ihr Röntgendiffraktogramm ist gemäß den vorgenannten Schriften u.a. dadurch gekennzeichnet, dass es bei den  $2\Theta$ -Scheitelpunkt-Lagen  $22,2 \pm 0,4^\circ$ ,  $27,3 \pm 0,4^\circ$  und  $28,2 \pm 0,4^\circ$  intensitätsstarke Beugungsreflexe aufweist, im Unterschied zur k-Phase bei der  $2\Theta$ -Scheitelpunkt-Lage  $50,0 \pm 0,3^\circ$  jedoch keinen Beugungsreflex zeigt.

Zum Beispiel gemäß der Lehre der EP-A 529853, der EP-A 608838 sowie der EP-A 603836 zeichnet die k-Phase für die katalytische Aktivität der dort genannten Multimetallocidmassen verantwortlich.

Bei der wie oben beschriebenen Herstellweise werden nun normalerweise weder reine k-Phase noch reine i-Phase sondern Mischkristallstrukturen erhalten, die ein verwachsenes Gemisch aus k- und i-Phase sind.

In der EP-A 1192987, der EP-A 1192986, der EP-A 1192983 und der EP-A 1192982 werden solche Mischkristall-Multimetallocidmassen hergestellt und gezeigt, daß ihre Performance durch Zusatz von Promotorelementen  $M^3$  im Hinblick auf ihre Verwendung als Katalysatoren für die partielle Ammonoxidation und/oder Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen verbessert werden kann, wobei der k-Phase die entscheidende Rolle zugemessen wird.

Im Unterschied dazu mißt die JP-A 11-169716 sowohl der k-Phase als auch der i-Phase eine entscheidende Rolle für die katalytische Aktivität solcher Mischkristall-Multimetallocidmassen bei der partiellen Ammonoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen bei. Danach ist die k-Phase für eine befriedigende Selektivität der Nitrilbildung und die i-Phase für einen ausreichenden Umsatz des gesättigten Kohlenwasserstoff verantwortlich.

In „Ammonoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts“ aus „Spillover and Migration of Surface on Catalysts“ Ed. by Can Li und Quin Xin, Elsevier Science B.V. (1997), S. 473 ff untermauern die Erfinder der JP-A 11-169716 diese Vorstellung,

die auch durch die Lehre der DE-A 19835247 und der EP-A 895089 gestützt wird.

Aus der JP-A 7-232071 und der WO 0206199 ist dem gegenüber bekannt, dass auch ausschließlich in der i-Phase-Struktur vorliegende Multimetallocidmassen als Katalysatoren für die heterogen katalysierte partielle Ammonoxidation und/oder Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen geeignet sind.

Es wurden ferner schon Versuche durchgeführt, in denen gezeigt wird, daß ausschließlich in der k-Phase Struktur vorliegende Multimetallocidmassen katalytisch inaktiv sind und die Vorstellung der JP-A 11-169716 stützen, wonach die i-Phase für die Aktivität und die k-Phase lediglich für eine Maximierung der Selektivität verantwortlich zeichnet.

Aus der WO 00/29106, der WO 00/29105, der WO 00/38833 und der WO 00/69802 sind Promotoren enthaltende Multimetallocidmassen bekannt, die eine im wesentlichen amorphe Struktur aufweisen, die im Röntgendiffraktogramm in Form von sehr breiten Beugungsreflexen abgebildet wird, und die ebenfalls als Katalysatoren für Partialoxidationen empfohlen werden.

Aus der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 ist bekannt, daß reine i-Phase Multimetallocidmassen auch geeignete Katalysatoren für partielle Oxidationen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind.

Aus der JP-A 8-57319 ist bekannt, daß Mo und/oder V enthaltende Multimetallocidaktivmassen durch Behandlung mit Säure aktiviert werden können.

Nachteilig an den gegebenen Lehren des Standes der Technik ist jedoch, daß sie einerseits die Frage offen lassen, ob die Promotoren sowohl in die i- als auch in die k-Phase eingebaut werden und ob sie die katalytische Wirksamkeit beider Phasen beeinflussen und andererseits ihre Multimetallocidmassen bezüglich der Selektivität der Zielproduktbildung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte partielle Oxidation und/oder Ammonoxidation von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen nicht im vollen Umfang zu befriedigen vermögen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, die offene Frage zu beantworten und im Sinne der Aufgabe verbesserte Multimetallocidmassen zur Verfügung zu stellen.

## 5

Demgemäß wurden die eingangs definierten Multimetallocidmassen (I) gefunden (alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall ( $2\Theta$ ): 0,02°, Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr; die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 19835247, der DE-A 10122027, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition; das gleiche gilt für die Definition der Halbwertsbreite).

- 15 Erfindungsgemäß bevorzugt gilt  $0,67 \leq R \leq 0,75$  und ganz besonders bevorzugt gilt  $R = 0,69$  bis  $0,75$  bzw.  $R = 0,71$  bis  $0,74$ , bzw.  $R = 0,72$ .

- 20 Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthält das Röntgendiffraktogramm von erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I) in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln ( $2\Theta$ ) liegen:

25  $9,0 \pm 0,4^\circ$  (l),  
 $6,7 \pm 0,4^\circ$  (o) und  
 $7,9 \pm 0,4^\circ$  (p).

- Günstig ist es ferner, wenn das Röntgendiffraktogramm zusätzlich 30 einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkt beim Beugungswinkel ( $2\Theta$ ) =  $45,2 \pm 0,4^\circ$  (q) liegt.

- Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetallocidmassen (I) auch noch die Reflexe  $29,2 \pm 0,4^\circ$  (m) und  $35,4 \pm 0,4^\circ$  (n) (Scheitelpunktlagen).

- Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es 40 erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:

i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;  
l: 1 bis 30;  
m: 1 bis 40;  
45 o: 1 bis 30;  
p: 1 bis 30 und

q: 5 bis 60.

Enthält das Röntgendiffraktogramm der erfindungsgemäßen Multi-metallocidmassen (I) von den vorgenannten zusätzlichen Beugungs-reflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel  $\leq 1^\circ$ .

Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäßen Multimetallocid-massen (I) beträgt vielfach 1 bis 40  $m^2/g$ , oft 11 bzw. 12 bis 10 40  $m^2/g$  und häufig 15 bzw. 20 bis 40 bzw. 30  $m^2/g$  (bestimmt nach der BET-Methode, Stickstoff).

Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffizient a der erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I), unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiome-trischen Koeffizienten der Multimetallocidmassen (I), 0,05 bis 15 0,6, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 oder 0,5.

Unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiome-trischen Koeffizienten der Multimetallocidmassen (I) beträgt der 20 stöchiometrische Koeffizient b bevorzugt 0,01 bis 1, und beson-ders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4.

Der stöchiometrische Koeffizient c der erfindungsgemäßen Multi-metallocidmassen (I) beträgt, unabhängig von den Vorzugsbereichen 25 für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten der Multimall-oxidmassen (I) 0,01 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bzw. 0,1 bis 0,5 oder 0,4. Ein ganz besonders bevorzugter Bereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c, der, unabhängig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen Koeffizienten 30 der erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I), mit allen ande-rem Vorzugsbereichen in dieser Schrift kombinierbar ist, ist der Bereich 0,05 bis 0,2.

Erfindungsgemäß bevorzugt beträgt der stöchiometrische Koeffi-zient d der erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I), unabhän-gig von den Vorzugsbereichen für die anderen stöchiometrischen 35 Koeffizienten der Multimetallocidmassen (I), 0,00005 bzw. 0,0005 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5, häufig 0,002 bis 0,3 und oft 0,005 bzw. 0,01 bis 0,1.

40 Besonders günstig sind erfindungsgemäße Multimetallocidmassen (I), deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleich-zeitig im nachfolgenden Raster liegen:

45 a = 0,05 bis 0,6;  
b = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5);  
c = 0,01 bis 1 (bzw. 0,01 bis 0,5); und

d = 0,0005 bis 0,5 (bzw. 0,001 bis 0,3).

Ganz besonders günstig sind erfindungsgemäße Multimetallocidmassen (I), deren stöchiometrische Koeffizienten a, b, c und d gleichzeitig im nachfolgenden Raster liegen:

a = 0,1 bis 0,6;  
b = 0,1 bis 0,5;  
c = 0,1 bis 0,5; und  
10 d = 0,001 bis 0,5, bzw. 0,002 bis 0,3, bzw. 0,005 bis 0,1.

M<sup>1</sup> ist bevorzugt Te.

Alles vorgenannte gilt vor allem dann, wenn M<sup>2</sup> wenigstens zu 15 50 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und ganz besonders bevorzugt dann, wenn M<sup>2</sup> zu wenigstens 75 mol-% seiner Gesamtmenge, bzw. zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb ist.

Es gilt vor allem aber auch, unabhängig von der Bedeutung von M<sup>2</sup>, 20 dann, wenn M<sup>3</sup> wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga oder wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

Alles vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M<sup>2</sup> wenigstens zu 25 50 mol-% seiner Gesamtmenge, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% Nb und M<sup>3</sup> wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Bi, Pd, Ag, Au, Pb und Ga ist.

Alles vorgenannte gilt vor allem aber auch dann, wenn M<sup>2</sup> wenigstens zu 30 50 mol-%, oder zu wenigstens 75 mol-%, oder zu 100 mol-% seiner Gesamtmenge Nb und M<sup>3</sup> wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co, Pd und Bi ist.

Ganz besonders bevorzugt gelten alle Aussagen hinsichtlich der 35 stöchiometrischen Koeffizienten dann, wenn M<sup>1</sup> = Te, M<sup>2</sup> = Nb und M<sup>3</sup> = wenigstens ein Element aus der Gruppe umfassend Ni, Co und Pd.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien sind jene, die für die Multimetallocidmassen der Stöchiometrie (I) im eingangs 40 zitierten Stand der Technik offenbart sind.

Das Prinzip eines gezieltes Verfahrens zur Herstellung von erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I) offenbart z.B. die WO 0206199 und die in dieser Schrift zitierten Literaturzitate. 45 Danach wird in an sich bekannter Weise zunächst eine Multimetall-oxidmasse erzeugt, die die Stöchiometrie (I) aufweist, aber ein Oxidmasse in der Regel innig verwachsenes Mischkristallsystem aus i-Phase

und anderen Phasen (z.B. k-Phase) ist. Aus diesem Gemisch kann nun der Anteil an i-Phase dadurch isoliert werden, daß man die anderen Phasen, z.B. die k-Phase, mit geeigneten Flüssigkeiten herauswäscht. Als solche Flüssigkeiten kommen z.B. wäßrige Lösungen 5 organischer Säuren (z.B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure), anorganische Säuren (z.B. Salpetersäure), Alkohole und wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen in Betracht. Des Weiteren offenbart auch die JP-A 7-232071 ein Verfahren zur Herstellung von i-Phase-Multimetallocidmassen.

10

Mischkristallsysteme aus i- und k-Phase werden in der Regel nach den im Stand der Technik beschriebenen Herstellverfahren erhalten (vgl. z.B. DE-A 19835247, EP-A 529853, EP-A 603836, EP-A 608838, EP-A 895809, DE-A 19835247, EP-A 962253, EP-A 1080784,

15

EP-A 1090684, EP-A 1123738, EP-A 1192987, EP-A 1192986, EP-A 1192982, EP-A 1192983 und EP-A 1192988). Nach diesen Verfah-

ren wird von geeigneten Quellen der elementaren Konstituenten der Multimetallocidmasse ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von

20 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte

25 Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung jedoch unter inerter Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum oder

30 unter Überdruck erfolgen.

Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen. Vorzugsweise fließt sie. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder 35 mehr in Anspruch nehmen.

Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z.B. unter Luft) bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C (= Vierzersetzungsschritt). Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 450 bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die Katalysatorvorläufermasse vor ihrer thermischen Behandlung zu- 45 nächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Gra-

phit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen kann in trockener 5 oder in nasser Form erfolgen.

Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung (thermischeschen Behandlung) unterworfen.

Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wässrigen Lösung (gegebenenfalls unter Mitverwendung komplexbindender Mittel; vgl. z.B. DE-A 10145958) und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wässrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wässrigen Masse um eine wässrige Lösung oder um eine wässrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wässrigen Mischung (insbesondere im Fall einer wässrigen Lösung; vgl. z.B. JP-A 7-315842) und durch Sprühtröcknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtröcknung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es sich bei der sprühzutrocknenden wässrigen Masse um eine wässrige Lösung oder Suspension handelt. Es kann aber auch durch Eindampfen im Vakuum, durch Gefriertrocknung, oder durch konventionelles Eindampfen getrocknet werden.

Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der vorstehend beschriebenen Herstellweise von i-/k-Phase-Michkristall-Multimetallocidmassen alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/ 35 oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden. D.h., insbesondere kommen alle in den Schriften des gewürdigten Standes der Technik genannten

40 Ausgangsverbindungen in Betracht.

Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z.B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdatetetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

## 10

Geeignete, erfindungsgemäß mitzuverwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z.B. Vanadiumoxysulfathydrat, Vanadylacetat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid ( $V_2O_5$ ), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid (VCl<sub>4</sub>) und Vanadinoxyhalogenide wie VOCl<sub>3</sub>. Dabei können als Vanadinausgangsverbindungen auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie TeCl<sub>2</sub>, aber auch Tellursäuren wie Orthothellursäure H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>.

Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide wie SbCl<sub>3</sub>, Antimonoxide wie Antimontrioxid (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Antimonsäuren wie HSb(OH)<sub>6</sub>, aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat (SbO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z. B. Nioboxide wie Niobpentoxid (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Nioboxidhalogenide wie NbOCl<sub>3</sub>, Niobhalogenide wie NbCl<sub>5</sub>, aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.

Bezüglich aller anderen möglichen Elemente (insbesondere des Pb, Ni, Cu, Co, Bi und Pd) kommen als geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.

Ferner kommen als Ausgangsverbindungen auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404.

Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z. B. solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff, gegebenenfalls unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen, in ihre Oxide umwandeln.

## 11

Die wie beschrieben erhältlichen i-/k-Phase-Mischkristall-Multimetallocidmassen (reine i-Phase Multimetallocide werden nach der beschriebenen Verfahrensweise allenfalls zufällig erhalten) können dann wie beschrieben durch geeignetes Waschen in erfindungs-  
5 gemäße Multimetallocide (I) überführt werden.

Ein erhöhter Anteil an i-Phase (und in günstigen Fällen im wesentlichen reine i-Phase) stellt sich bei der Herstellung von Vorläufermultimetallociden (die durch beschriebenes Waschen in  
10 erfindungsgemäße Multimetallocide (I) überführt werden können) dann ein, wenn ihre Herstellung auf hydrothermalem Weg erfolgt, wie es z.B. die DE-A 10029338 und die JP-A 2000-143244 beschreiben.

15 Die Herstellung von erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I) kann aber auch dadurch erfolgen, dass man zunächst eine Multimetallocidmasse I' erzeugt, die sich von einer Multimetallocidmasse (I) nur dadurch unterscheidet, dass  $d = 0$  ist.

20 Eine solche, bevorzugt feinteilige, Multimetallocidmasse I' kann dann mit Lösungen (z.B. wässrigen) von Elementen  $M^3$  getränkt (z.B. durch Besprühen), nachfolgend getrocknet (bevorzugt bei Temperaturen  $\leq 100^\circ C$ ) und anschließend wie für die Vorläufermultimetallocide bereits beschrieben, calciniert (bevor-  
25 zugt im Inertgasstrom) werden (bevorzugt wird hier auf eine Vorer-  
zersetzung an Luft verzichtet) werden. Die Verwendung von wässrigen Nitrat- und/oder Halogenidlösungen von Elementen  $M^3$  und/ oder die Verwendung von wässrigen Lösungen in denen die Elemente  $M^3$  mit organischen Verbindungen (z.B. Acetate oder Acetyl-  
30 acetonate) komplexiert vorliegen ist für diese Herstellvariante besonders vorteilhaft.

Die wie beschrieben erhältlichen erfindungsgemäßen Multimetallocide (I) können als solche [z.B. als Pulver oder nach Tablettierung des Pulvers (häufig unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und nachfolgendem Versplitten zu Splitt zerkleinert] oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungs-  
35 gemäße Verfahren eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett  
40 sein.

Die Formung zu Formkörpern kann z.B. durch Aufbringen auf einen Trägerkörper erfolgen, wie es in der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 bzw. DE-A 10051419 beschrieben wird.

## 12

Die für die erfindungsgemäß einzusetzenden Multimetallocidmassen (I) zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D.h., sie greifen in den Ablauf der partiellen katalytischen Gasphasenoxidation bzw. -ammoxidation des Kohlenwasserstoffs

- 5 (z.B. Propan und/oder Propen zu Acrylsäure), die durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetallocidmassen (I) katalysiert wird, im wesentlichen nicht ein.

Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß ins-  
10 besondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kao- lin, Steatit (bevorzugt mit geringem in Wasser löslichem Alkali- gehalt), Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Silicium- carbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

15 Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rauh sein. Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rauh, da eine erhöhte Oberflächenrauhigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgebrachten Aktivmassenschale bedingt.

20 Häufig liegt die Oberflächenrauhigkeit  $R_z$  des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , oft im Bereich von 20 bis 100  $\mu\text{m}$  (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).

25 Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweck- mäßigigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen  $\leq 1 \text{ Vol.-%}$ ).

Die Dicke der auf den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren be-  
30 findlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000  $\mu\text{m}$ . Sie kann aber auch 50 bis 700  $\mu\text{m}$ , 100 bis 600  $\mu\text{m}$  oder 150 bis 400  $\mu\text{m}$  betragen. Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , 100 bis 500  $\mu\text{m}$  oder 150 bis 300  $\mu\text{m}$ .

35 Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längstausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5  
40 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis  
45 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Träger-

## 13

geometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm  
(Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

Die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysatoren kann in einfachster Weise so erfolgen, dass man erfindungsgemäß zu verwendende Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc..

Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt. Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500 µm eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50 % der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20 µm passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längstausdehnung oberhalb von 50 µm weniger als 10 % beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längstausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig ist die Korngrößenverteilung wie folgt beschaffen:

| D<br>(µm) | 1    | 1,5  | 2    | 3    | 4    | 6    | 8  | 12   | 16   | 24   | 32 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|------|----|
| x         | 80,5 | 76,3 | 67,1 | 53,4 | 41,6 | 31,7 | 23 | 13,1 | 10,8 | 7,7  | 4  |
| y         | 19,5 | 23,7 | 32,9 | 46,6 | 58,4 | 68,3 | 77 | 86,9 | 89,2 | 92,3 | 96 |

| D<br>(µm) | 48   | 64 | 96  | 128 |
|-----------|------|----|-----|-----|
| x         | 2,1  | 2  | 0   | 0   |
| y         | 97,9 | 98 | 100 | 100 |

Dabei sind:

D = Durchmesser des Korns,

x = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser  $\geq D$  ist;  
und

y = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser  $< D$  ist.

## 14

- Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 2909671, sowie der in der DE-A 10051419 offenbarten Verfahrensprinzips. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden
- 5 in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel  $\geq 0^\circ$  und  $\leq 90^\circ$ , meist  $\geq 30^\circ$  und  $\leq 90^\circ$ ; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittelachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B.
- 10 kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosievorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosievorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse (z.B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller
- 15 rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosievorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen (z.B. über eine Schüttelrinne oder eine
- 20 Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z. B. zylindrischen oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.
- 25 Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse
- 30 aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.
- 35 Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie  $N_2$  oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundschicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als sol-

## 15

che visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomeriert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der

5 DE-A 2909671 und in der DE-A 10051419.

Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten

10 Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig 150°C) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trockenofen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor er-

15 folgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen durchgeführt werden.

20 Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische

25 Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid.

Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten orga-

30 nischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) > 100°C, vorzugsweise > 150°C, beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wäßrigen

35 Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.

40 Von Bedeutung ist, dass die Herstellung erfindungsgemäß geeigneter Schalenkatalysatoren nicht nur durch Aufbringen der fertiggestellten, feingemahlenen aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) auf die befeuchtete Trägerkörperoberfläche erfolgen kann.

45 Vielmehr kann anstelle der aktiven Oxidmasse auch eine feinteilige Vorläufermasse derselben auf die befeuchtete Trägeroberfläche (unter Anwendung der gleichen Beschichtungsverfahren und

## 16

Bindemittel) aufgebracht und die Calcination nach Trocknung des beschichteten Trägerkörpers durchgeführt werden (es können auch Trägerkörper mit einer Vorläuferlösung getränkt, nachfolgend getrocknet und anschließend calciniert werden). Abschließend können, falls erforderlich, die von der i-Phase verschiedenen Phasen ausgewaschen werden.

Als eine solche feinteilige Vorlaufermasse kommt z. B. diejenige Masse in Betracht, die dadurch erhältlich ist, dass man aus den 10 Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) zunächst ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt (z. B. durch Sprühtröcknung einer wässrigen Suspension oder Lösung der Quellen) und dieses feinteilige Trockengemisch (gegebenenfalls 15 nach Tablettierung unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, vorzugsweise 250 bis 350°C unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) thermisch behandelt (wenige Stunden) und abschließend bei Bedarf einer Mahlung unterwirft.

20 Nach der Beschichtung der Trägerkörper mit der Vorlaufermasse wird dann, bevorzugt unter Inertgasatmosphäre (alle anderen Atmosphären kommen auch in Betracht) bei Temperaturen von 360 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C calciniert.

25 Selbstredend kann die Formgebung erfindungsgemäß verwendbarer Multimetallocidmassen (I) auch durch Extrusion und/oder Tablettierung sowohl von feinteiliger Multimetallocidmasse (I), als auch von feinteiliger Vorlaufermasse einer Multimetallocidmasse (I) erfolgen (falls erforderlich kann das Auswaschen der 30 von der i-Phase verschiedenen Phasen abschließend erfolgen).

Als Geometrien kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längstausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall 35 von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können 40 auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

## 17

Selbstredend kommen für das erfundungsgemäße Verfahren für die Geometrie der zu verwendenden Multimetallocidaktivmassen (I) auch all jene der DE-A 10101695 in Betracht.

- 5 Erfundungsgemäß wesentlich ist, wie bereits gesagt, daß die erfundungsgemäß zu verwendenden Multimetallocidmassen (I) ein Röntgendiffraktogramm aufweisen (in dieser Schrift stets bezogen auf Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung), das Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2θ)  $22,2 \pm 0,4^\circ$
- 10 (h),  $27,3 \pm 0,4^\circ$  (i) und  $28,2 \pm 0,4^\circ$  (k) liegen, wobei

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der Intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist,

15

- die Intensität P<sub>i</sub> des Beugungsreflexes i und die Intensität P<sub>k</sub> des Beugungsreflexes k die Bezeichnung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der R das durch die Formel

20

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt.

Gleichzeitig soll das Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktage  $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweisen.

25 30 Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift, wie bereits gesagt, auf die in der DE-A 19835247, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition.

35 D.h., bezeichnet A<sup>1</sup> den Scheitelpunkt eines Reflexes 1 und bezeichnet B<sup>1</sup> in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur 2θ-Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse das nächstliegende ausgeprägte Minimum (Reflexschultern ausweisende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt A<sup>1</sup>

40 45 und B<sup>2</sup> in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt A<sup>1</sup> und bezeichnet C<sup>1</sup> den Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt A<sup>1</sup> senkrecht zur 2θ-Achse gezogene Gerade eine die Punkte B<sup>1</sup> und B<sup>2</sup> verbindende Gerade schneidet, dann ist die Intensität des Reflexes 1 die Länge des Geradenabschnitts

A<sup>1</sup>C<sup>1</sup>, der sich vom Scheitelpunkt A<sup>1</sup> zum Punkt C<sup>1</sup> erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Refle-

xes 1 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der  $2\Theta$  Achse und der Intensitätsachse 5 herangezogen werden.

Die Halbwertsbreite ist in dieser Schrift in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten H<sup>1</sup> und H<sup>2</sup> ergibt, wenn man in der Mitte des Geradenabschnitts A<sup>1</sup>C<sup>1</sup> eine Parallelle zur  $2\Theta$ -Achse zieht, wobei H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup> den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von A<sup>1</sup> meinen.

15 Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität zeigt auch die Figur 6 in der DE-A 10046672.

Selbstredend können die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, Materialien, wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Nioboxid, verdünnter Form als katalytische Aktivmassen eingesetzt werden.

25 Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünnner): 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnis betragen z.B. 6 (Verdünnner): 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdünnner): 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünner kann vor und/oder nach der Calcination, in der Regel sogar vor der 30 Trocknung erfolgen.

Erfolgt die Einarbeitung vor der Trocknung bzw. vor der Calcination, muß der Verdünner so gewählt werden, dass er im fluiden Medium bzw. bei der Calcination im wesentlichen erhalten bleibt. 35 Dies ist z.B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.

Die erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) eignen sich als solche oder in wie eben beschrieben verdünnter Form als Aktivmassen für heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidationen (einschließlich Oxidehydrierungen) und/oder -ammonoxidationen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Solche gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind 45 insbesondere Ethan, Ethylen, Propan, Propylen, n-Butan, iso-Butan und iso-Buten. Zielprodukte sind dabei vor allem Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein, Methacrylsäure, Acrylnitril und Methacryl-

19

ber auch für die heterogen katalysierte  
ion und/oder -ammonoxidation von  
und Methacrolein.

en und Essigsäure können Zielprodukt

Oxidation des Kohlenwasserstoffs wird  
den, dass der im Kohlenwasserstoff ins-  
toff in Oxide des Kohlenstoffs (CO, CO<sub>2</sub>)

Umsetzungen des Kohlenwasserstoffs unter  
molekularem Sauerstoff werden in dieser  
er Partialoxidation subsummiert. Die zu-  
kung von Ammoniak kennzeichnet die par-

in dieser Schrift niedergelegten  
talloxidmassen (I) als katalytische  
zung von Propan zu Acrolein und/oder  
Acrylsäure und/oder Acrylnitril, von  
oder Acrylsäure, von Propylen zu Acryl-  
Methacrolein und/oder Methacrylsäure,  
lsäure und/oder Methacrylnitril, von  
an zu Essigsäure und von Ethylen zu

partiellen Oxidationen und/oder Ammo-  
ich bekannter Weise zu steuernde Wahl  
im Reaktionsgasgemisch kann die Reaktion  
ßlich als partielle Oxidation, oder aus-  
Ammonoxidation, oder als Überlagerung  
et werden; vgl. z.B. WO 98/22421) ist  
ristallsystemen des Standes der Technik  
in völlig entsprechender Weise

f Roh-Propan oder Roh-Propylen einge-  
gt wie in der DE-A 10246119 bzw.  
/02/04073 beschrieben zusammengesetzt.  
dort beschrieben verfahren.

## 20

Eine mit Multimetallocloid-(I)-aktivmasse-Katalysatoren durchzuführende partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure kann z.B. wie in der EP-A 608838, der WO 0029106, der JP-A 10-36311 und der EP-A 1192987 beschrieben durchgeführt werden.

5

Als Quelle für den benötigten molekularen Sauerstoff kann z.B. Luft, mit Sauerstoff angereicherte oder an Sauerstoff entreicherte Luft oder reiner Sauerstoff verwendet werden.

- 10 Ein solches Verfahren ist auch dann vorteilhaft, wenn das Reaktionsgasausgangsgemisch kein Edelgas, insbesondere kein Helium, als inertes Verdünnungsgas enthält. Im übrigen kann das Reaktionsgasausgangsgemisch neben Propan und molekularem Sauerstoff selbstredend inerte Verdünnungsgase wie z.B. N<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> 15 umfassen. Wasserdampf als Reaktionsgasgemischbestandteil ist erfindungsgemäß vorteilhaft.

- D.h., das Reaktionsgasausgangsgemisch, mit dem die erfindungsgermäße Multimetallocloidaktivmasse bei Reaktionstemperaturen von z.B. 20 200 bis 550°C oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C und Drücken von 1 bis 10 bar, bzw. 2 bis 5 bar zu belasten ist, kann z.B. nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

- 25 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 7 Vol.-% Propan,  
44 bis 99 Vol.-% Luft und  
0 bis 55 Vol.-% Wasserdampf.

Bevorzugt sind Wasserdampf enthaltende Reaktionsgasausgangsgemische.

30

Als andere mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsgasausgangsgemisches kommen in Betracht:

- 35 70 bis 95 Vol.-% Propan,  
5 bis 30 Vol.-% molekularer Sauerstoff und  
0 bis 25 Vol.-% Wasserdampf.

- Selbstredend wird bei einem solchen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propen, Acrolein, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

- 45 Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure bekannt ist.

## 21

D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphyl das gegebenenfalls 5 noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure 10 aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

Das dabei resultierende wässrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensions- 15 kristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan, welches 20 vorzugsweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt wird. Es kann dazu aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation teil- oder vollabgetrennt und anschließend in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch 25 selbiges durchleiten), das das Propan bevorzugt zu absorbieren vermag.

Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping mit Luft kann 30 das absorbierte Propan wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze erzielbar. Als Nebenkomponente gebildetes Propen wird dabei, ebenso wie bei anderen Abtrennverfahren, in der Regel vom Propan nicht oder nicht vollständig abgetrennt und mit diesem im Kreis geführt. Dies gilt so auch im Fall von anderen homologen gesättigten und olefinischen Kohlenwasserstoffen. Vor allem gilt es ganz generell für erfindungsgemäße heterogen katalysierte partielle Oxidationen und/oder -ammonoxidationen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

40 Dabei macht es sich vorteilhaft bemerkbar, daß die erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen auch die partielle Oxidation und/oder -ammonoxidation des homologen olefinischen Kohlenwasserstoffs zum selben Zielprodukt heterogen zu katalysieren vermögen.

## 22

So kann mit den erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I) als Aktivmassen Acrylsäure durch heterogen katalysierte partielle Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff wie in der DE-A 10118814 bzw. PCT/EP/02/04073 oder der JP-A 7-53448 beschrieben hergestellt werden.

D.h., eine einzige Reaktionszone A ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausreichend. In dieser Reaktionszone befinden sich als katalytisch aktive Massen ausschließlich Multi-  
10 metallocidmasse(I)-Katalysatoren.

Dies ist ungewöhnlich, verläuft die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure doch ganz allgemein in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt  
15 wird üblicherweise Propen im wesentlichen zu Acrolein oxidiert und im zweiten Schritt wird üblicherweise im ersten Schritt gebildetes Acrolein zu Acrylsäure oxidiert.

Konventionelle Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasen-  
20 oxidation von Propen zu Acrylsäure setzen daher üblicherweise für jeden der beiden vorgenannten Oxidationsschritte einen speziellen, auf den Oxidationsschritt maßgeschneiderten, Katalysatortyp ein.

25 D.h., die konventionellen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure arbeiten im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren mit zwei Reaktionszonen.

Selbstredend kann sich beim erfindungsgemäßen Verfahren der Propenpartialoxidation in der einen Reaktionszone A nur ein oder  
30 aber auch mehr als ein Multimetallocidmasse(I)-Katalysator befinden. Natürlich können die erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren mit Inertmaterial verdünnt sein, wie es in dieser Schrift beispielsweise auch als Trägermaterial empfohlen wurde.

35 Längs der einen Reaktionszone A kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der Propenpartialoxidation nur eine oder aber auch eine sich längs der Reaktionszone A ändernde Temperatur eines Wärmeträgers zur Temperierung der Reaktionszone A herrschen. Diese  
40 Temperaturänderung kann zunehmend oder abnehmend sein.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren der Propenpartialoxidation als Festbettoxidation ausgeführt, erfolgt die Durchführung in  
45 zweckmäßiger Weise in einem Rohrbündelreaktor, dessen Kontaktrohre mit dem Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre

## 23

wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel ein Salzbad geführt.

Mehrere Temperaturzonen längs der Reaktionszone A können dann in 5 einfacher Weise dadurch realisiert werden, daß längs der Kontaktrohre abschnittsweise mehr als ein Salzbad um die Kontaktrohre geführt wird.

Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reaktor 10 betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstverständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine 15 mäanderförmige Strömung ausführen, die nur über den Reaktor betrachtet im Gleich- oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch geführt ist.

Die Reaktionstemperatur kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der 20 Propenpartialoxidation der Propenpartialoxidation längs der gesamten Reaktionszone A 200° bis 500°C betragen. Üblicherweise wird sie 250 bis 450°C betragen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur 330 bis 420°C, besonders bevorzugt 350 bis 400°C betragen.

25 Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl 1 bar, weniger als 1 bar oder mehr als 1 bar betragen. Erfindungsgemäß typische Arbeitsdrücke sind 1,5 bis 10 bar, häufig 1,5 bis 5 bar.

30 An das für das erfindungsgemäße Verfahren der Propenpartialoxidation zu verwendende Propen werden keine besonders hohen Ansprüche im Bezug auf seine Reinheit gestellt.

Als Propen kann für ein solches Verfahren, wie bereits gesagt und 35 wie für alle ein- oder zweistufigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, z.B. Propen (auch Roh-Propen genannt) der nachfolgenden beiden Spezifikationen völlig problemlos verwendet werden:

40

a) Polymer grade Propylen:

|               |                                     |
|---------------|-------------------------------------|
| ≥ 99,6 gew.-% | Propen,                             |
| ≤ 0,4 gew.-%  | Propan,                             |
| ≤ 300 gew.ppm | Ethan und/oder Methan,              |
| ≤ 5 gew.ppm   | C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe, |
| ≤ 1 gew.ppm   | Acethylen,                          |

|    |                   |  |
|----|-------------------|--|
|    | $\leq 7$ gew.ppm  | Ethylen,   |
|    | $\leq 5$ gew.ppm  | Wasser,  |
|    | $\leq 2$ gew.ppm  | O <sub>2</sub> ,   |
| 5  | $\leq 2$ gew.ppm  | Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),                    |
|    | $\leq 1$ gew.ppm  | Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),                          |
|    | $\leq 5$ gew.ppm  | CO <sub>2</sub> ,  |
| 10 | $\leq 5$ gew.ppm  | CO,  |
|    | $\leq 10$ gew.ppm | Cyclopropan,   |
|    | $\leq 5$ gew.ppm  | Propadien und/oder Propin,   |
|    | $\leq 10$ gew.ppm | C <sub>≥5</sub> -Kohlenwasserstoffe und  |
| 15 | $\leq 10$ gew.ppm | Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen (berechnet als Ni(CO) <sub>4</sub> ). |

## b) Chemical grade Propylen:

|    |                    |   |
|----|--------------------|---|
|    | $\geq 94$ gew.-%   | Propen,   |
| 20 | $\leq 6$ gew.-%    | Propan,   |
|    | $\leq 0,2$ gew.-%  | Methan und/oder Ethan,                                      |
|    | $\leq 5$ gew.ppm   | Ethylen,  |
|    | $\leq 1$ gew.ppm   | Acethylen,  |
| 25 | $\leq 20$ gew.ppm  | Propadien und/oder Propin,                                  |
|    | $\leq 100$ gew.ppm | Cyclopropan,  |
|    | $\leq 50$ gew.ppm  | Buten,  |
|    | $\leq 50$ gew.ppm  | Butadien,   |
| 30 | $\leq 200$ gew.ppm | C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe,                         |
|    | $\leq 10$ gew.ppm  | C <sub>≥5</sub> -Kohlenwasserstoffe,                        |
|    | $\leq 2$ gew.ppm   | Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel), |
|    | $\leq 0,1$ gew.ppm | Sulfide (berechnet als H <sub>2</sub> S),                   |
| 35 | $\leq 1$ gew.ppm   | Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),       |
|    | $\leq 0,1$ gew.ppm | Chloride (berechnet als Cl <sup>⊖</sup> ) und               |
|    | $\leq 30$ gew.ppm  | Wasser.   |

- 40 Selbstverständlich können alle vorstehend genannten möglichen Begleiter des Propens jeweils aber auch in der zwei- bis zehnfachen der genannten individuellen Menge im Roh-Propen enthalten sein, ohne die Verwendbarkeit des Roh-Propens für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. für die bekannten Verfahren der ein- oder zweistufigen heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, zu beeinträchtigen.
- 45

25

Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, dem Wasserdampf, den Kohlenoxiden oder dem molekularen Sauerstoff sowieso um Verbindungen handelt, die entweder als inerte Verdünnungsgase oder als Reaktionspartner in erhöhten Mengen bei den vorgenannten Verfahren am Reaktionsgeschehen teilnehmen. Normalerweise wird das Roh-Propen als solches mit Kreisgas, Luft und/oder molekularem Sauerstoff und/oder verdünnter Luft und/oder Inertgas vermischt für das erfindungsgemäße Verfahren und alle sonstigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure eingesetzt.

Als Propenquelle kommt für das erfindungsgemäße Verfahren aber auch Propen in Betracht, das im Rahmen eines vom erfindungsgemäßen Verfahren verschiedenen Verfahren als Nebenprodukt gebildet wird und z.B. bis zu 40 % seines Gewichts Propan enthält. Dabei kann dieses Propen zusätzlich noch von anderen, das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen nicht störenden, Begleitkomponenten begleitet werden.

20 Als Sauerstoffquelle kann für das erfindungsgemäße Verfahren der Propenpartialoxidation sowohl reiner Sauerstoff als auch Luft oder mit Sauerstoff angereicherte bzw. abgereicherte Luft verwendet werden.

25 Neben molekularem Sauerstoff und Propen enthält ein für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendendes Reaktionsgasausgangsgemisch üblicherweise noch wenigstens ein Verdünnungsgas. Als solches kommen Stickstoff, Kohlenoxide, Edelgase und niedere 30 Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan in Betracht (höhere, z.B. C<sub>4</sub>-, Kohlenwasserstoffe sollten gemieden werden). Häufig wird auch Wasserdampf als Verdünnungsgas verwendet. Vielfach bilden Mischungen aus vorgenannten Gasen das Verdünnungsgas für das erfindungsgemäße Verfahren der partiellen Propenoxidation.

35 Erfindungsgemäß vorteilhaft erfolgt die erfindungsgemäße heterogen katalysierte Oxidation des Propens im Beisein von Propan.

In typischer Weise ist das Reaktionsgasausgangsgemisch für das 40 erfindungsgemäße Verfahren wie folgt zusammengesetzt (molare Verhältnisse):

Propen : Sauerstoff : H<sub>2</sub>O : sonstige Verdünnungsgase  
= 1 : (0,1 - 10) : (0 - 70) : (0 : 20).

45

## 26

Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis 1 : (1 - 5) :  
(1 - 40) : (0 - 10).

Wird Propan als Verdünnungsgas verwendet, kann dieses, wie beschrieben, beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft teilweise ebenfalls zu Acrylsäure oxidiert werden.

Erfindungsgemäß vorteilhaft enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch molekularen Stickstoff, CO, CO<sub>2</sub>, Wasserdampf und Propan als Verdünnungsgas.

Das molare Verhältnis von Propan : Propen kann beim erfindungsgemäßen Verfahren folgende Werte annehmen: 0 bis 15, häufig 0 bis 10, vielfach 0 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3.

15

Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Propen kann beim erfindungsgemäßen Verfahren der partiellen Propenoxidation z.B. 40 bis 250 Nl/l·h betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 500 bis 15000 Nl/l·h, 20 vielfach im Bereich 600 bis 10000 Nl/l·h, häufig 700 bis 5000 Nl/l·h.

Selbstredend wird beim erfindungsgemäßen Verfahren der Propenpartialoxidation zu Acrylsäure ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propen Nebenkomponenten wie Propan, Acrolein, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, Essigsäure, Propionsäure etc., 25 von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

30 Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten zweistufigen (in zwei Reaktionszonen durchgeführten) Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure allgemein bekannt ist.

D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure 35 durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, 40 extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

27

Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

5

Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propen (und gegebenenfalls Propan). Dieses kann aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in 10 die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propen (und gegebenenfalls Propan) bevorzugt zu absorbieren vermag.

15

Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping mit Luft kann das absorbierte Propen (und gegebenenfalls Propan) wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropenumsätze erzielbar. Wird Propen im Beisein von Propan partialoxidiert, werden Propen und Propan bevorzugt gemeinsam abgetrennt und rückgeführt.

In völlig entsprechender Weise lassen sich die erfindungsgemäßen Multimetallocoxide (I) als Katalysatoren für die Partialoxidation 25 von iso-Butan und/oder iso-Buten zu Methacrylsäure einsetzen.

Ihre Verwendung für die Ammonoxidation von Propan und/oder Propen kann z.B. wie in der EP-A 529853, der DE-A 2351151, der JP-A 6-166668 und der JP-A 7-232071 beschrieben erfolgen.

30

Ihre Verwendung für die Ammonoxidation von n-Butan und/oder n-Buten kann wie in der JP-A 6-211767 beschrieben erfolgen.

Ihre Verwendung für die Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen, 35 bzw. die Weiterreaktion zu Essigsäure, kann wie in der US-A 4250346 oder wie in der EP-B 261264 beschrieben erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I) können aber auch in andere Multimetallocidmassen integriert werden (z.B. ihre 40 feinteiligen Massen vermengen, gegebenenfalls verpressen und calcinieren, oder als Schlämme (vorzugsweise wässrig) vermengen, trocknen und calcinieren (z.B. wie es die EP-A 529853 für Multimetallocidmassen (I) mit d = 0 beschreibt). Bevorzugt wird wieder unter Inertgas calciniert.

45

Die dabei resultierenden Multimetallocidmassen (nachfolgend Gesamtmassen genannt) enthalten bevorzugt  $\geq 50$  Gew.-%, besonders bevorzugt  $\geq 75$  Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt  $\geq 90$  Gew.-% bzw.  $\geq 95$  Gew.-% an Multimetallocidmassen (I) und sind für die in 5 dieser Schrift besprochenen Partialoxidationen und/oder -ammonoxidationen ebenfalls geeignet.

Bevorzugt enthalten auch die Gesamtmassen bei  $2\Theta = 50,0 \pm 3,0^\circ$  keine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage.

10

Enthält die Gesamtmasse bei  $2\Theta = 50,0 \pm 3,0^\circ$  eine Beugungsreflex-Scheitelpunktlage, ist es günstig, wenn der Gewichtsanteil der erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I)  $\geq 80$  Gew.-%, oder  $\geq 90$  Gew.-%, oder  $\geq 95$  Gew.-% beträgt. Solche Gesamtmassen sind 15 z.B. dadurch erhältlich, dass beim erfindungsgemäßen Herstellverfahren für die Multimetallocidmassen (I) nicht quantitativ ausgewaschen wird.

Die geometrische Formgebung erfolgt bei den Gesamtmassen in 20 zweckmäßiger Weise wie für die Multimetallocidmassen (I) beschrieben.

Die Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I) basiert auf ihrer hervorragenden Zielproduktselektivität. Es 25 überrascht, dass die Promotoren M<sup>3</sup> auch in reiner i-Phase wirksam sind, und zwar sowohl bezüglich der in der Schrift genannten Partialoxidationen als auch Partialammoxidationen.

Zum Zweck der heterogen katalysierten partiellen Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure werden die erfindungsgemäßen Multimetallocidmassen (I) und diese enthaltende Multimetallocidmassen bzw. Katalysatoren bevorzugt wie in der DE-A 10122027 beschrieben in Betrieb genommen.

### 35 Beispiele

#### A) Herstellung von Multimetallocidmassen-Schalenkatalysatoren

Vergleichsbeispiel 1 (Herstellung eines Multimetallocidkatalysators mit der Aktivmasse Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,19</sub>Nb<sub>0,11</sub>Ni<sub>0,01</sub>O<sub>x</sub>, enthaltend i- und k-Phase)

87,61 g Ammoniummetavanadat (78,55 Gew.-% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fa. G.f.E. Nürnberg, DE) wurden bei 80°C in 3040 ml Wasser (Dreihalskolben mit 45 Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Heizung) unter Rühren gelöst. Es entstand eine klare, gelbliche Lösung. Diese Lösung wurde auf 60°C abgekühlt und dann unter Aufrechterhaltung der 60°C

## 29

in der genannten Reihenfolge nacheinander 117,03 g Tellursäure (99 Gew.-% H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>, Fa. Aldrich) und 400,00 g Ammoniumheptamolybdat (82,52 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, Fa. Starck/Goslar) in die Lösung eingerührt. Die resultierende tiefrote Lösung wurde auf 30°C abgekühlt und 5 dann unter Aufrechterhaltung der 30°C mit 25,60 g einer wäßrigen Lösung von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat (98 Gew.-%, Fa. Fluka) in 20 g Wasser (Lösung erfolgte bei 25°C) versetzt. Es wurde so eine Lösung A erhalten, die 30°C aufwies.

10 In einem Becherglas wurden davon getrennt bei 60°C 112,67 g Ammoniumnioboxolat (20,8 Gew.-% Nb, Fa. Starck/Goslar) in 500 ml Wasser unter Erhalt einer Lösung B gelöst. Lösung B wurde auf 30°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit der dieselbe Temperatur aufweisenden Lösung A vereinigt, wobei die Lösung B zur Lösung A 15 gegeben wurde. Die Zugabe erfolgte stetig über einen Zeitraum von 5 min.. Es entstand eine orangefarbene Suspension.

Diese Suspension wurde anschließend in einem Sprühtrockner der Fa. Niro (Sprühstrockner Niro A/S Atomizer, Transportable Minor 20 Anlage, Zentrifugalzerstäuber der Fa. Niro, DK) sprühgetrocknet. Die Vorlagetemperatur betrug 30°C. Die Gaseintrittstemperatur T<sub>ein</sub> betrug 320°C, die Gasaustrittstemperatur T<sub>aus</sub> betrug 110°C. Das resultierende Sprühpulver war ebenfalls orangefarben.

25 100 g des Sprühpulvers wurden in einem Drehkugelofen gemäß Figur 1 (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkolben, 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom) unter einem Luftstrom von 50 Nl/h innerhalb von 27,5 min. zunächst linear von 25°C auf 275°C aufgeheizt und diese Temperatur und der 30 Luftstrom anschließend für 1 h aufrechterhalten. Unmittelbar daran anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 Nl/h ersetzt und innerhalb von 32,5 min. linear von 275°C auf 600°C aufgeheizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden dann während 2 h aufrechterhalten. Abschließend wurde 35 unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes der gesamte Drehkugelofen auf 25°C abgekühlt.

Es wurde ein schwarzes Pulver der Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,19</sub>Nb<sub>0,11</sub>Ni<sub>0,01</sub>O<sub>x</sub> (Einwaagegestöchiometrie: 40 Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,22</sub>Nb<sub>0,11</sub>Ni<sub>0,01</sub>O<sub>x</sub>) erhalten. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 2 (R = 0,26). BET = 8,0 m<sup>2</sup>/g.

Das Aktivmassenpulver wurde anschließend in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korn-45größe ≤ 0,12 mm).

## 30

38 g des nach Mahlung vorliegenden Pulvers wurde auf 150 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2 bis 3,2 mm ( $R_z = 45 \mu\text{m}$ , Trägermaterial = Steatit der Fa. Ceramtec, DE, Porengeamtvolume des Trägers  $\leq 1 \text{ Vol.-%}$  bezogen auf das Trägergesamtvolume) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in eine Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittellachse gegen die Horizontale =  $30^\circ$ ) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt. Über eine mit 300 Nl/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden 10 über 60 min. hinweg ca. 25 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin: Wasser = 1:3) auf den Träger gesprüht. Die Düse war dabei derart installiert, daß der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmbleche an den obersten Punkt der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen 15 Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde 20 der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.

Nach Abschluß der Beschichtung wurde der beschichtete Trägerkörper unter Luft während 16 h bei  $150^\circ\text{C}$  im Muffelofen getrocknet. Es resultierte ein Schalenkatalysator VB1 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil.

## Beispiel 1

30 Wie das Vergleichsbeispiel 1. Das nach der Mahlung in der Retsch-Mühle resultierende Pulver wurde jedoch in 1000 ml einer 10 gew.-%igen wässrigen  $\text{HNO}_3$ -Lösung für 7 h bei  $70^\circ\text{C}$  unter Rückfluß gerührt. Dar dabei verbliebene Feststoff wurde aus der resultierenden Aufschämmung abfiltriert und mit Wasser nitratfrei 35 gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen über Nacht unter Luft bei  $110^\circ\text{C}$  in einem Muffelofen getrocknet.

Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,29}\text{Te}_{0,14}\text{Nb}_{0,13}\text{Ni}_{0,007}\text{O}_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm 40 zeigt Figur 3 ( $R = 0,71$ ). BET =  $20,2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator B1 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

## Vergleichsbeispiel 2

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 6,17 g Palladium-(II)-nitrat Dihydrat 5 (98 %, Fa. Fluka) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,19</sub>Nb<sub>0,11</sub>Pd<sub>0,01</sub>O<sub>x</sub> auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 4 (R = 0,25). BET = 9,3 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in 10 gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator VB2 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

## Beispiel 2

15

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 2 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,28</sub>Te<sub>0,13</sub>Nb<sub>0,13</sub>Pd<sub>0,001</sub>O<sub>x</sub>.

20

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 5 (R = 0,73). BET = 22,5 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B2 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

25

## Vergleichsbeispiel 3

Wie Vergleichsbeispiel 1, der Ansatz wurde jedoch in seiner Menge halbiert ausgeführt und anstelle von dann 3,40 g 30 Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden 12,34 g Palladium-(II)-nitrat Dihydrat (98 %, Fa. Fluka) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,22</sub>Nb<sub>0,11</sub>Pd<sub>0,04</sub>O<sub>x</sub> auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 6 (R = 0,35). BET = 9,3 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator VB3 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

## 40 Beispiel 3

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 3 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung 45 Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,29</sub>Te<sub>0,13</sub>Nb<sub>0,13</sub>Pd<sub>0,001</sub>O<sub>x</sub>. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 7 (R = 0,74). BET = 17,4 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufge-

bracht, so daß ein Schalenkatalysator B2 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

#### Vergleichsbeispiel 4

5

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 3,41 g Cobalt-(II)-nitrat Hexahydrat (98 %, Fa. Riedel-de-Haen) verwendet.

- 10 Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,19}Nb_{0,11}Co_{0,005}O_x$  auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 8 ( $R = 0,24$ ). BET = 8,9 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB4 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

#### Beispiel 4

- Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 4 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen.

Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,29}Te_{0,13}Nb_{0,13}Co_{0,004}O_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 9 ( $R = 0,73$ ). BET = 24,6 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B4 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

#### Vergleichsbeispiel 5

30

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 5,65 g Kupfer-(II)-nitrat Trihydrat (99 %, Fa. Acros Organics) verwendet.

- 35 Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,19}Nb_{0,11}Cu_{0,01}O_x$  auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 10 ( $R = 0,27$ ). BET = 6,7 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so dass ein Schalenkatalysator VB5 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

#### Beispiel 5

- Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 5 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen.

## 33

Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,28}Te_{0,13}Nb_{0,13}Cu_{0,003}O_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 11 ( $R = 0,74$ ). BET =  $23,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B5 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

## Vergleichsbeispiel 6

10 Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat wurden jedoch 5,68 g Wismut-(III)-nitrat Pentahydrat (98,5 %, Fa. Merck) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung  
15  $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,19}Nb_{0,11}Bi_{0,004}O_x$  auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 12 ( $R = 0,18$ ). BET =  $9,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB6 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

20

## Beispiel 6

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 6 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die  
25 resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,28}Te_{0,15}Nb_{0,14}Bi_{0,005}O_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 13 ( $R = 0,70$ ). BET =  $22,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B6 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

## Vergleichsbeispiel 7

Wie Vergleichsbeispiel 1, anstelle von 6,80 g Nickel-(II)-nitrat  
35 Hexahydrat wurden jedoch 3,84 g Blei-(II)-nitrat (Riedel-de-Haen, 99 %) verwendet.

Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,34}Te_{0,18}Nb_{0,11}Pb_{0,004}$  auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 14 ( $R = 0,30$ ). BET =  $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB7 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

## Beispiel 7

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 7 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung  
Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,28</sub>Te<sub>0,13</sub>Nb<sub>0,13</sub>Pb<sub>0,001</sub>O<sub>x</sub>.

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 15 ( $R = 0,67$ ). BET = 27,1 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator B7 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

## Vergleichsbeispiel 8

Wie Vergleichsbeispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, dass der Zusatz der 5,60 g Nickel-(II)-nitrat Hexahydrat nicht vorgenommen wurde. Die resultierende Aktivmasse wies die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,16</sub>Nb<sub>0,11</sub>O<sub>x</sub> auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 16 ( $R = 0,26$ ). BET = 6,7 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB7 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

## Vergleichsbeispiel 9

Wie Beispiel 1, es wurde jedoch die Aktivmasse aus Vergleichsbeispiel 7 mit wäßriger Salpetersäure gewaschen. Die resultierende Aktivmasse hatte die Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,29</sub>Te<sub>0,13</sub>Nb<sub>0,13</sub>O<sub>x</sub>.

Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Figur 17 ( $R = 0,68$ ). BET = 26,0 m<sup>2</sup>/g. Sie wurde in gleicher Weise auf denselben Träger wie in Vergleichsbeispiel 1 aufgebracht, so daß ein Schalenkatalysator VB8 mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil resultierte.

B) Testung der in A) hergestellten Multimetallocidmassen-Schalenkatalysatoren

Mit jeweils 35,0 g des jeweiligen Schalenkatalysators aus A) wurde ein aus Stahl gefertigter Rohrreaktor (Innendurchmesser: 8,5 mm, Länge: 140 cm, Wanddicke: 2,5 cm) beschickt (Katalysatorschüttlänge in allen Fällen ca. 53 cm). Vor der Katalysatorschüttung wurde eine Vorschüttung von 30 cm Steatitkugeln (Durchmesser: 2,2 bis 3,2 mm, Hersteller: Fa. Ceramtec) und nach der Katalysatorschüttung auf der Restlänge des Rohrreaktors eine Nachschüttung derselben Steatitkugeln angebracht.

35

Mittels elektrisch beheizter Heizmatten wurde von außen die Außentemperatur des beschickten Reaktionsrohres auf der gesamten Länge auf 350°C eingestellt.

- 5 Dann wurde das Reaktionsrohr mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der molaren Zusammensetzung Propan: Luft: H<sub>2</sub>O = 1:15:14 beschickt (die Eintrittsseite war auf der Seite der Nachschüttung). Die Verweilzeit (bezogen auf das Katalysatorschüttungsvolumen) wurde auf 2,4 sec. eingestellt. Der Eingangsdruck betrug  
10 2 bar absolut.

Die Reaktionsrohrbeschickung wurde zunächst jeweils bei der vorgenannten Außentemperatur des beschickten Reaktionsrohres über einen Zeitraum von 24 h eingefahren, bevor diese Außentemperatur  
15 so erhöht wurde, daß, bezogen auf einmaligen Reaktionsrohrdurchgang, in allen Fällen ein Umsatz des Propans (U<sub>PAN</sub>) von etwa 78 mol-% resultierte.

Die nachfolgende Tabelle zeigt in Abhängigkeit vom verwendeten  
20 Schalenkatalysator die für diesen Umsatz benötigte Außentemperatur T (°C), sowie die dabei resultierende Selektivität der Acrylsäurebildung (S<sub>ACS</sub> (mol-%)) und die Selektivität der Nebenproduktbildung an Propen (S<sub>PEN</sub> (mol-%)). Zusätzlich zeigt die Tabelle das Intensitätsverhältnis R der auf dem Schalenkatalysator befindlichen Aktivmasse und die Zusammensetzung dieser Aktivmasse.  
25

30

35

40

45

Tabelle

| Beispiel | Zusammensetzung   | R    | T [°C] | UPAN (mol-%) | SACS (mol-%) | SPEN (mol-%) |
|----------|---|------|--------|--------------|--------------|--------------|
| VB1      | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,33</sub> Te <sub>0,22</sub> Nb <sub>0,11</sub> Ni <sub>0,01</sub>  | 0,26 | 390    | 30           | 66           | 9            |
| B1       | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,29</sub> Te <sub>0,14</sub> Nb <sub>0,13</sub> Ni <sub>0,007</sub> | 0,71 | 390    | 80           | 66           | 2            |
| VB2      | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,33</sub> Te <sub>0,19</sub> Nb <sub>0,11</sub> Pd <sub>0,01</sub>  | 0,25 | 390    | 80           | 62           | 1            |
| B2       | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,28</sub> Te <sub>0,13</sub> Nb <sub>0,13</sub> Pd <sub>0,001</sub> | 0,73 | 420    | 77           | 59           | 1            |
| VB3      | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,33</sub> Te <sub>0,22</sub> Nb <sub>0,11</sub> Pd <sub>0,04</sub>  | 0,35 | 440    | 75           | 42           | 1            |
| B3       | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,29</sub> Te <sub>0,13</sub> Nb <sub>0,13</sub> Pd <sub>0,001</sub> | 0,74 | 385    | 77           | 60           | 1            |
| VB4      | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,33</sub> Te <sub>0,19</sub> Nb <sub>0,11</sub> Co <sub>0,005</sub> | 0,24 | 440    | 79           | 44           | 1            |
| B4       | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,29</sub> Te <sub>0,13</sub> Nb <sub>0,13</sub> Co <sub>0,004</sub> | 0,73 | 390    | 76           | 62           | 2            |
| VB5      | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,33</sub> Te <sub>0,19</sub> Nb <sub>0,11</sub> Cu <sub>0,01</sub>  | 0,27 | 420    | 59           | 56           | 3            |
| B5       | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,28</sub> Te <sub>0,13</sub> Nb <sub>0,13</sub> Cu <sub>0,003</sub> | 0,74 | 420    | 73           | 62           | 2            |
| VB6      | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,33</sub> Te <sub>0,19</sub> Nb <sub>0,11</sub> Bi <sub>0,004</sub> | 0,18 | 400    | 83           | 54           | 1            |
| B6       | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,28</sub> Te <sub>0,15</sub> Nb <sub>0,14</sub> Bi <sub>0,005</sub> | 0,70 | 410    | 77           | 62           | 1            |
| VB7      | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,34</sub> Te <sub>0,18</sub> Nb <sub>0,11</sub> Pb <sub>0,004</sub> | 0,30 | 440    | 78           | 43           | 1            |
| B7       | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,28</sub> Te <sub>0,13</sub> Nb <sub>0,13</sub> Pb <sub>0,001</sub> | 0,67 | 420    | 78           | 58           | 2            |
| VB8      | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,33</sub> Te <sub>0,16</sub> Nb <sub>0,11</sub>                     | 0,26 | 420    | 68           | 55           | 2            |
| VB9      | Mo <sub>1</sub> V <sub>0,29</sub> Te <sub>0,13</sub> Nb <sub>0,13</sub>                     | 0,68 | 410    | 80           | 56           | 2            |

Multimetallocidmasse

Zusammenfassung

5

Eine Multimetallocidmasse, die die Elemente Mo, V sowie Te und/ oder Sb, und wenigstens eines der Elemente Nb, Ti, W, Ta und Ce sowie Promotoren enthält und ein spezifisches Röntgendiffraktogramm aufweist. Außerdem die Verwendung einer solchen Multi-  
10 metallocidmasse als Katalysator für heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidationen von Kohlenwasserstoffen.

15

20

25

30

35

40

45

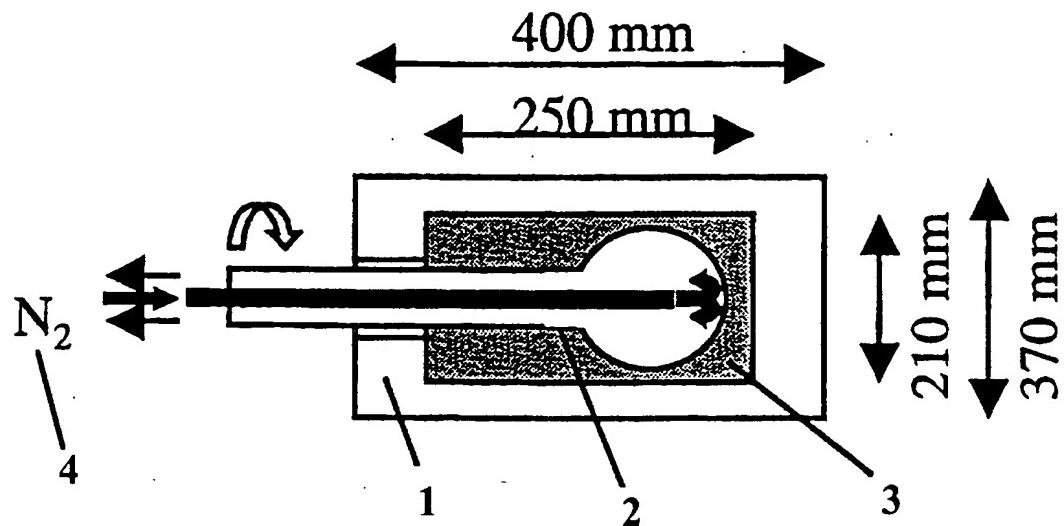
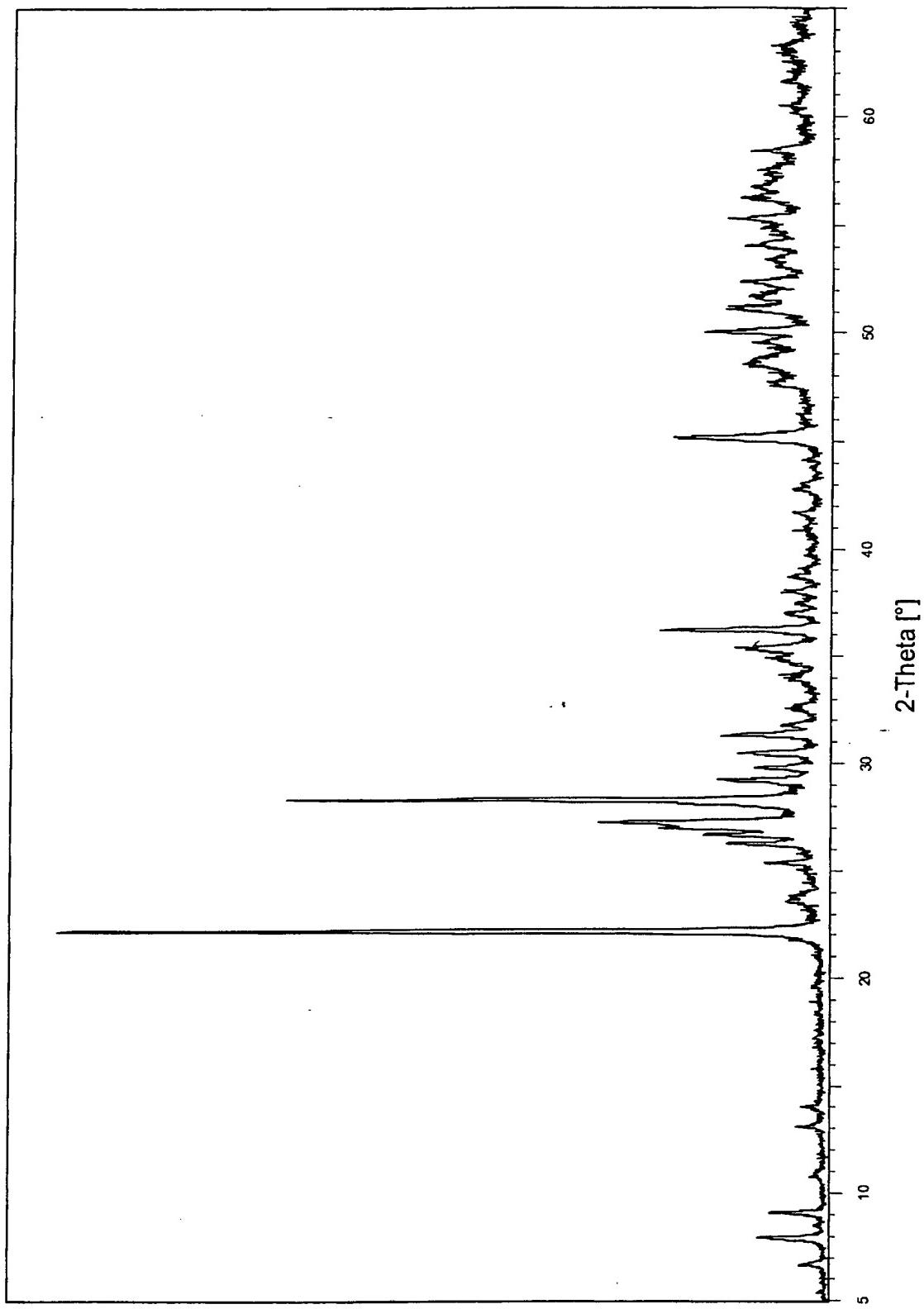
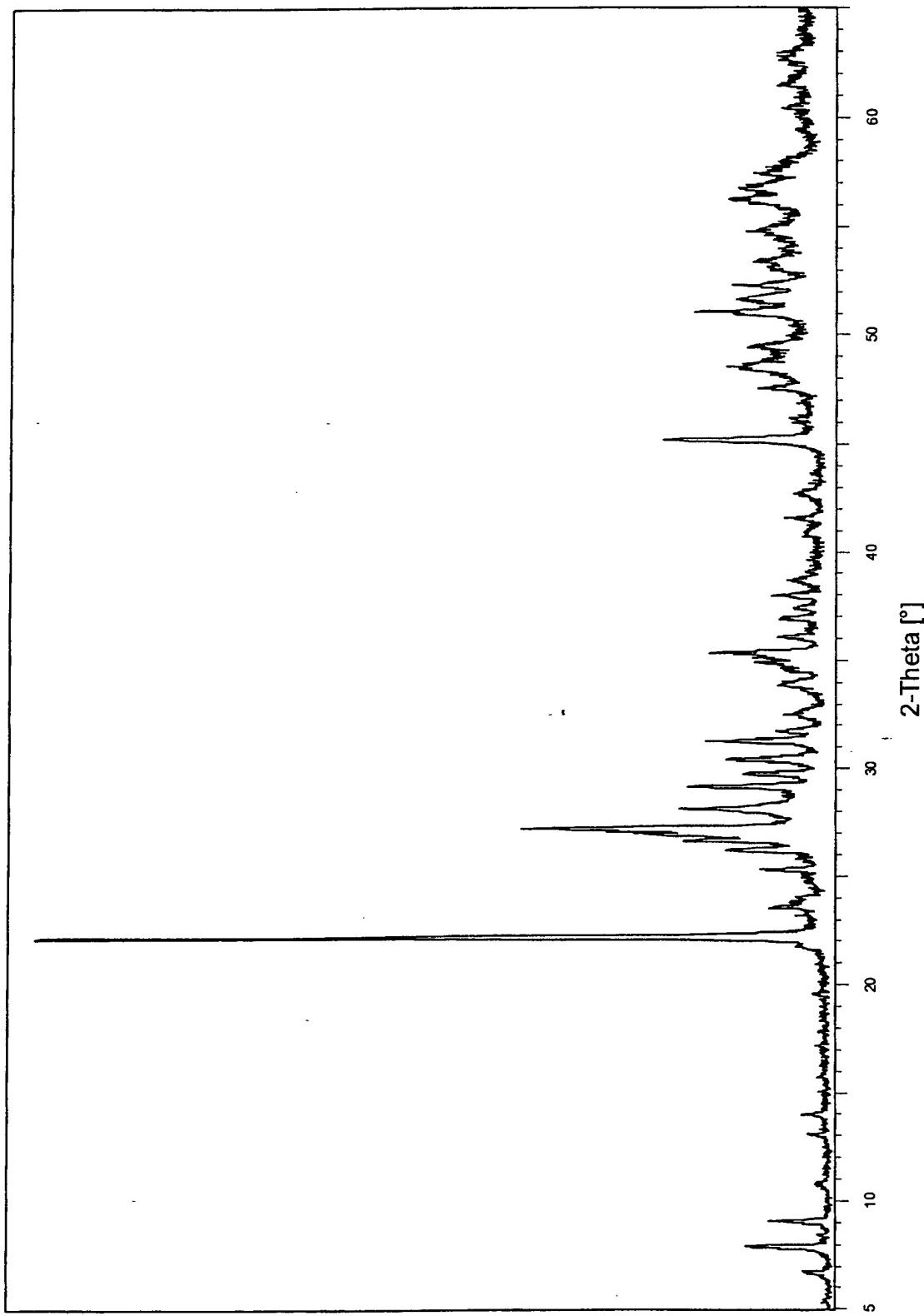


Fig. 1

**Fig. 2**



**Fig. 3**



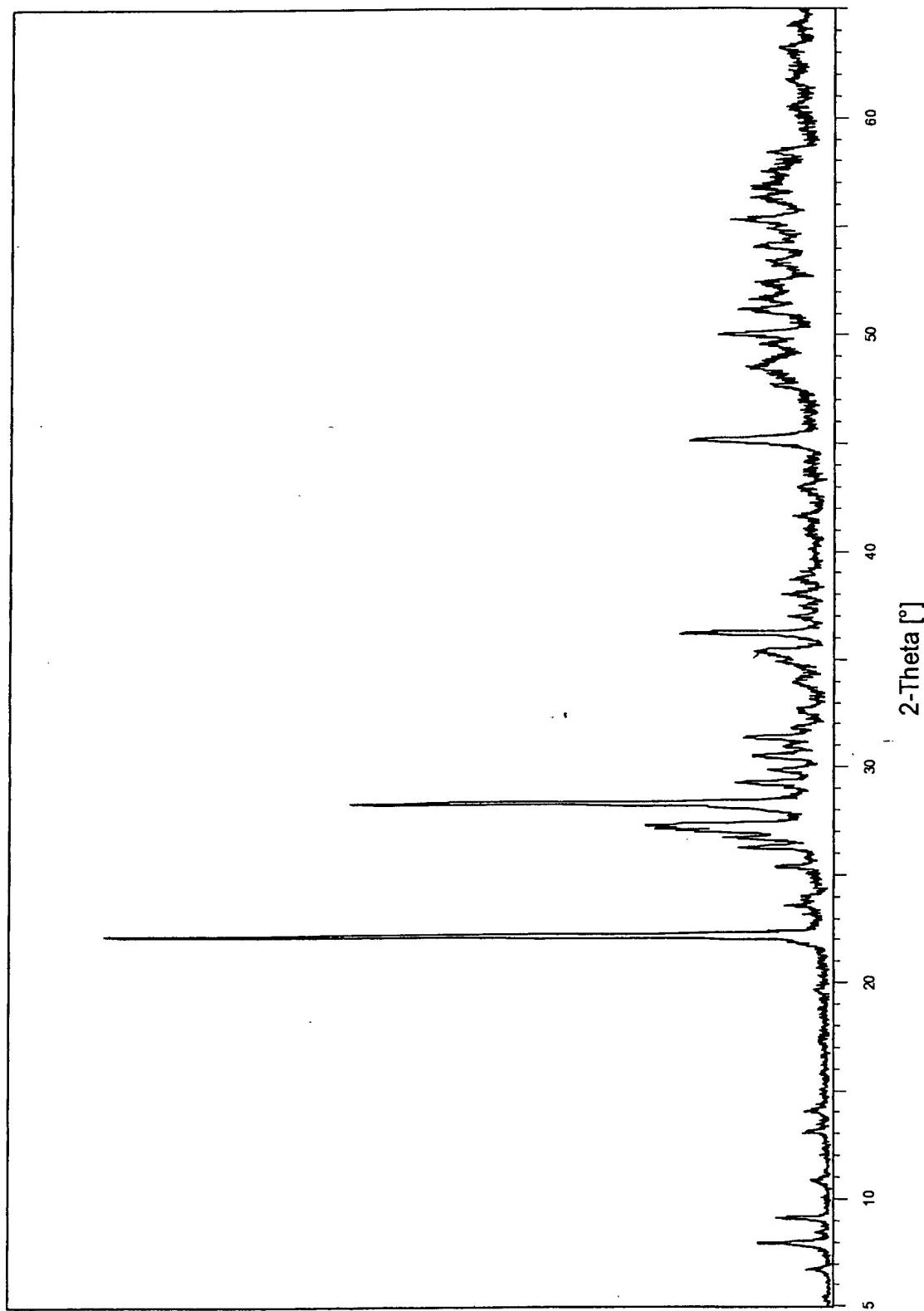
**Fig. 4**

Fig. 5

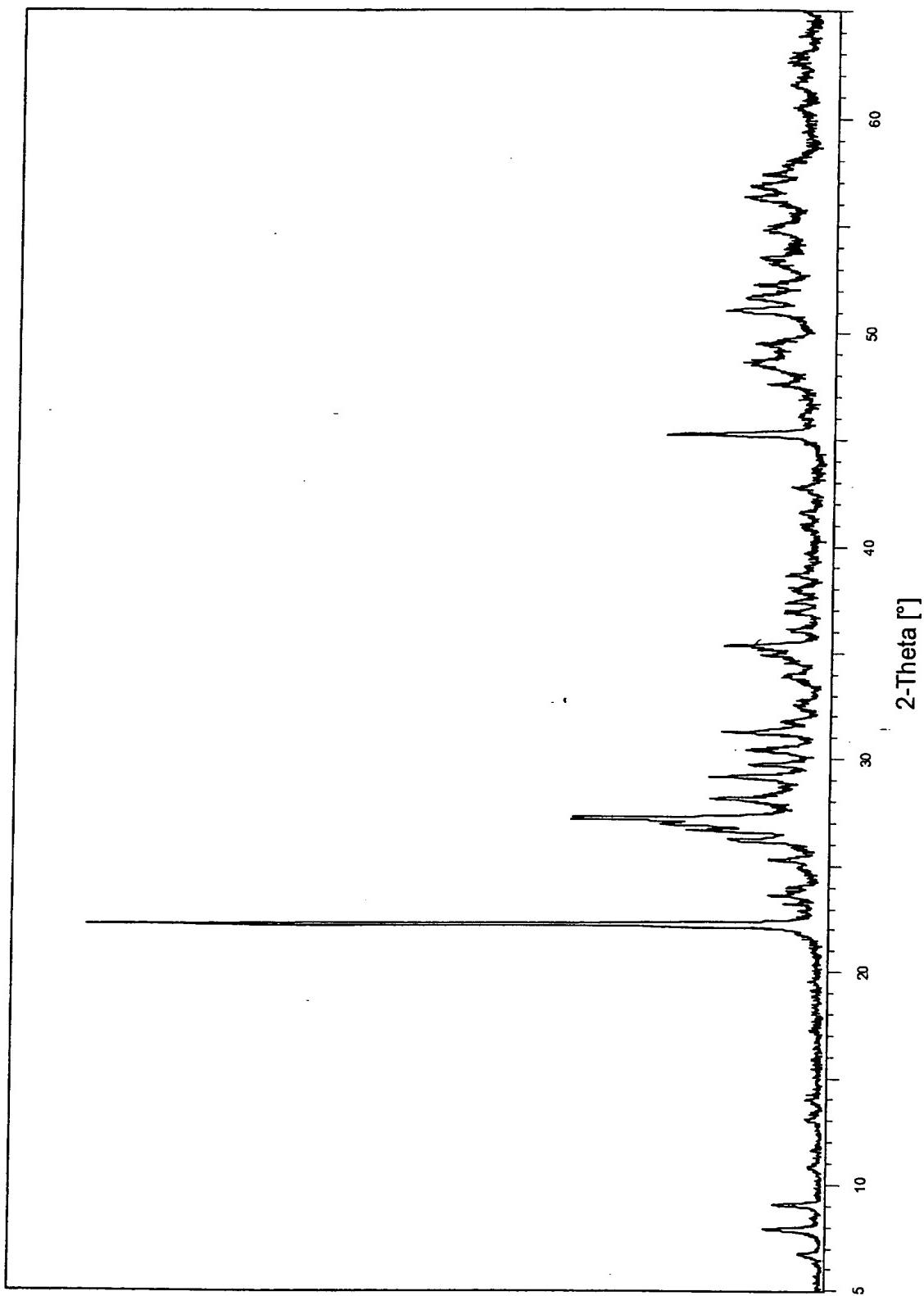


Fig. 6

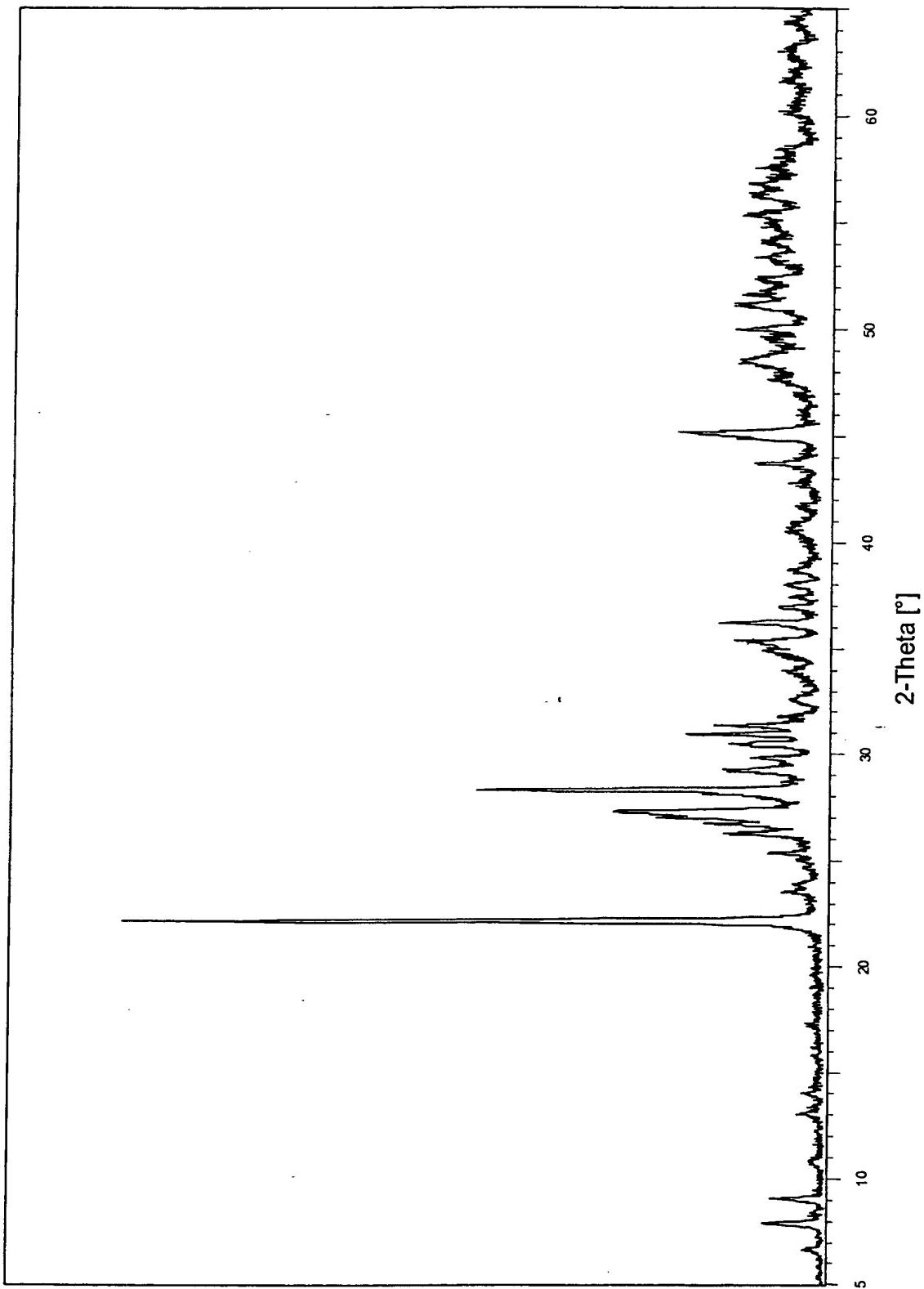
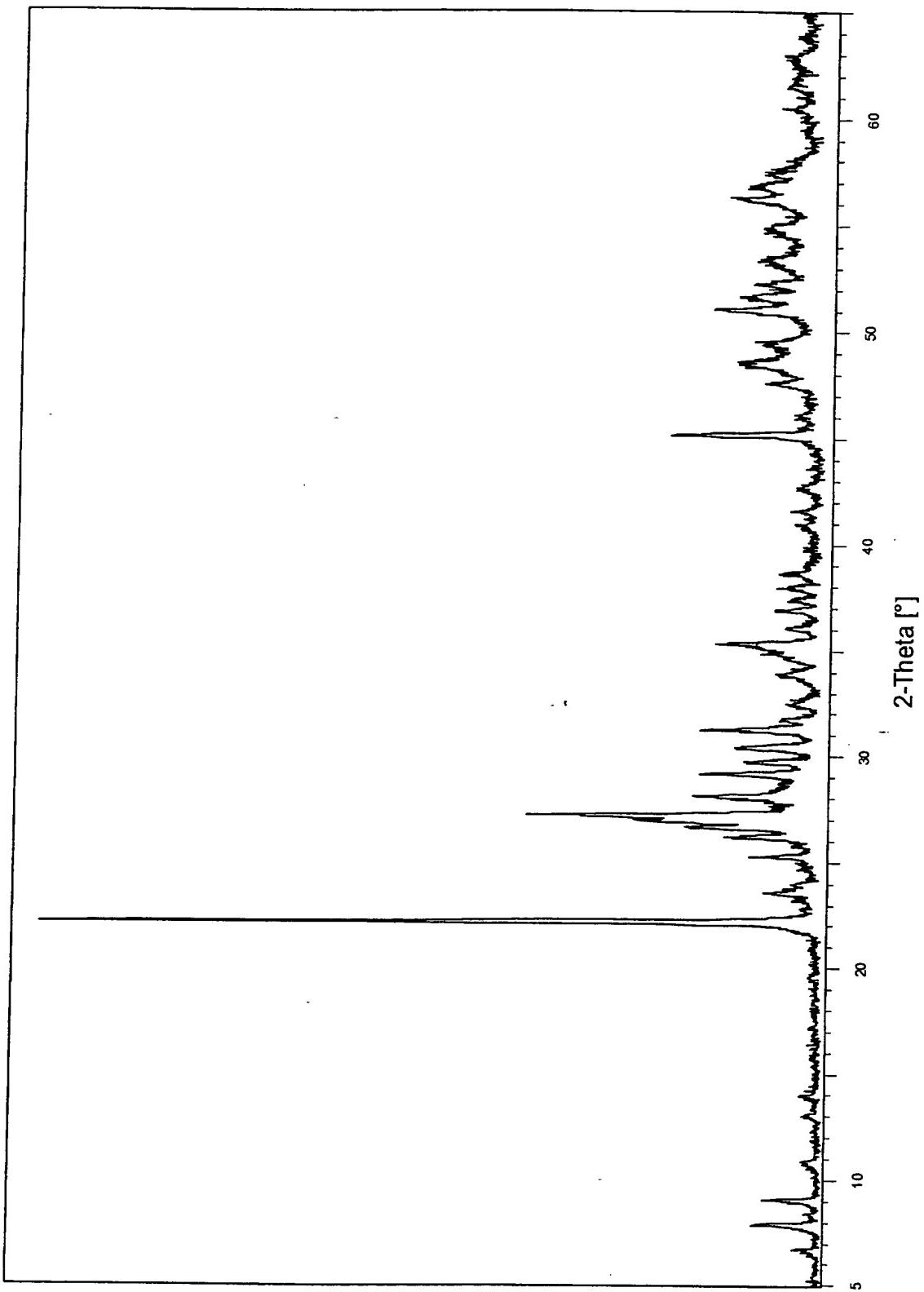


Fig. 7



**Fig. 8**

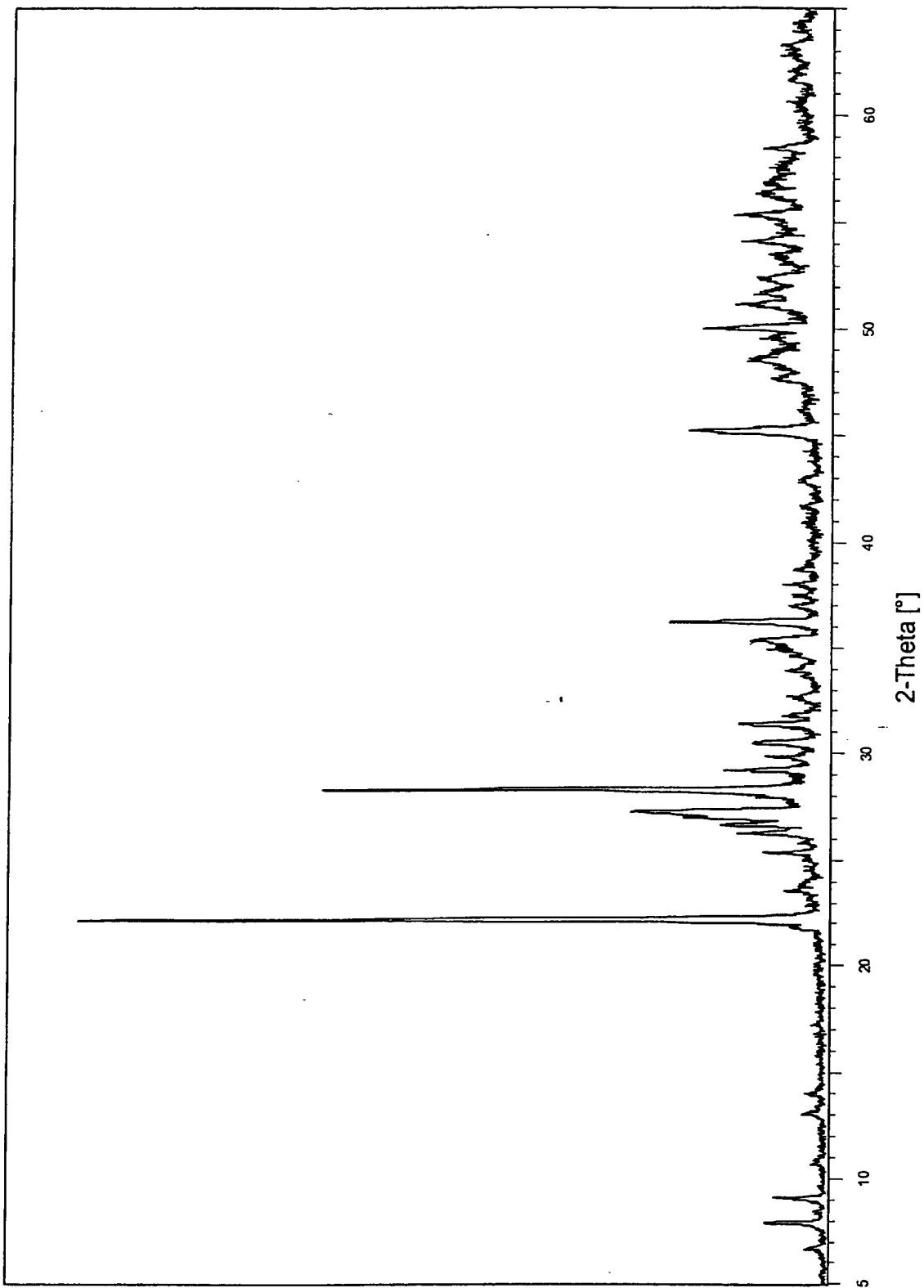


Fig. 9

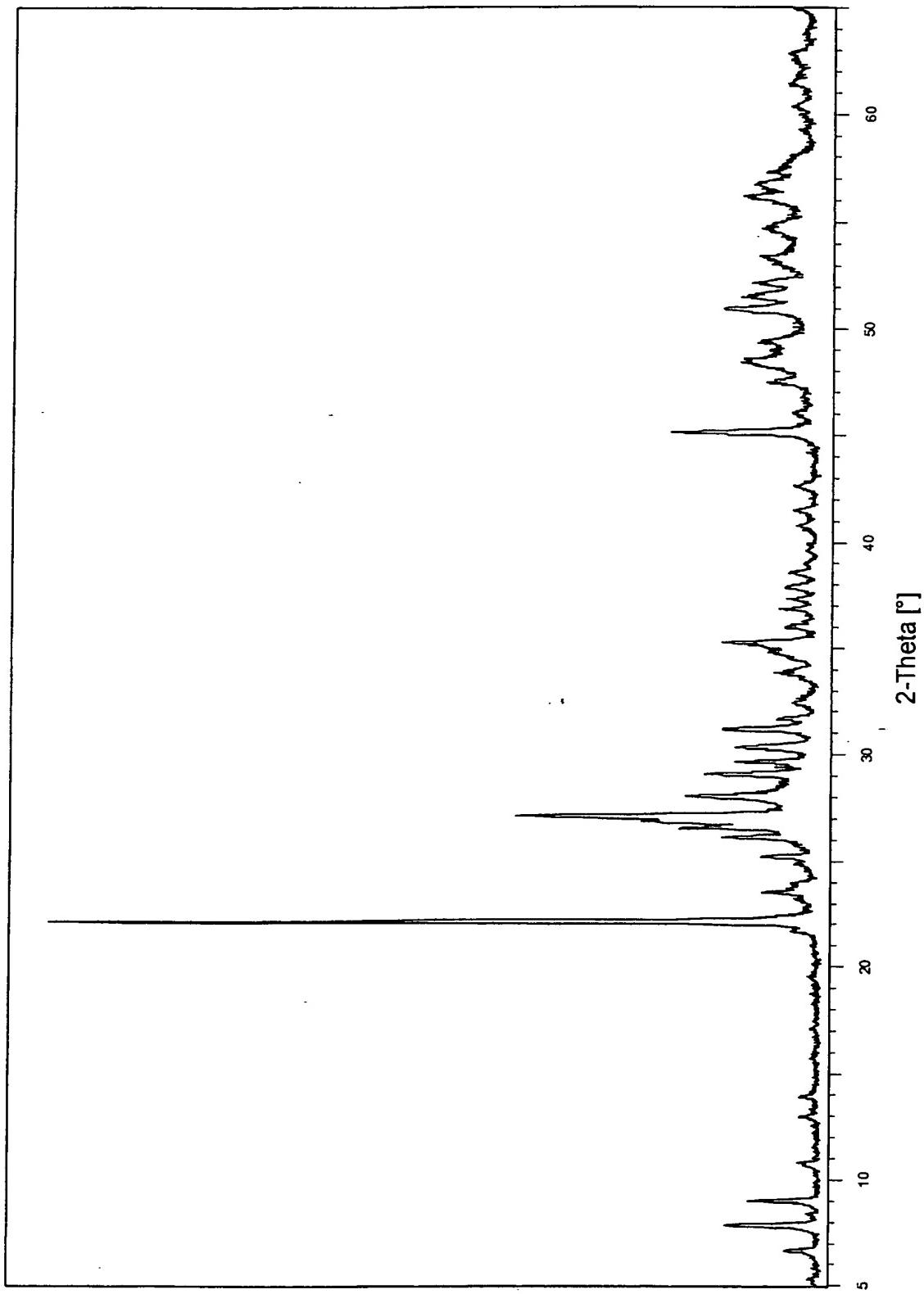


Fig. 10

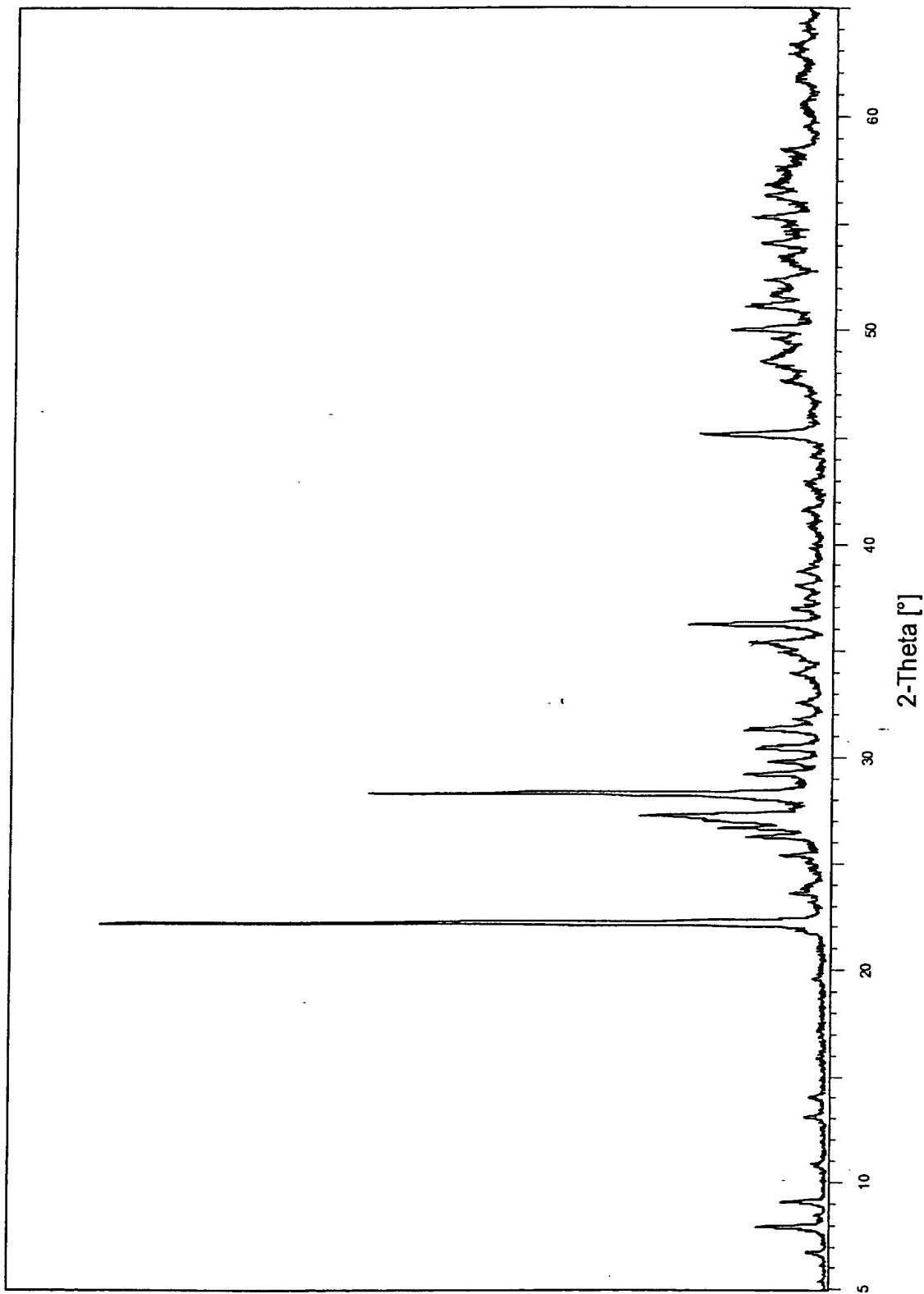


Fig. 11

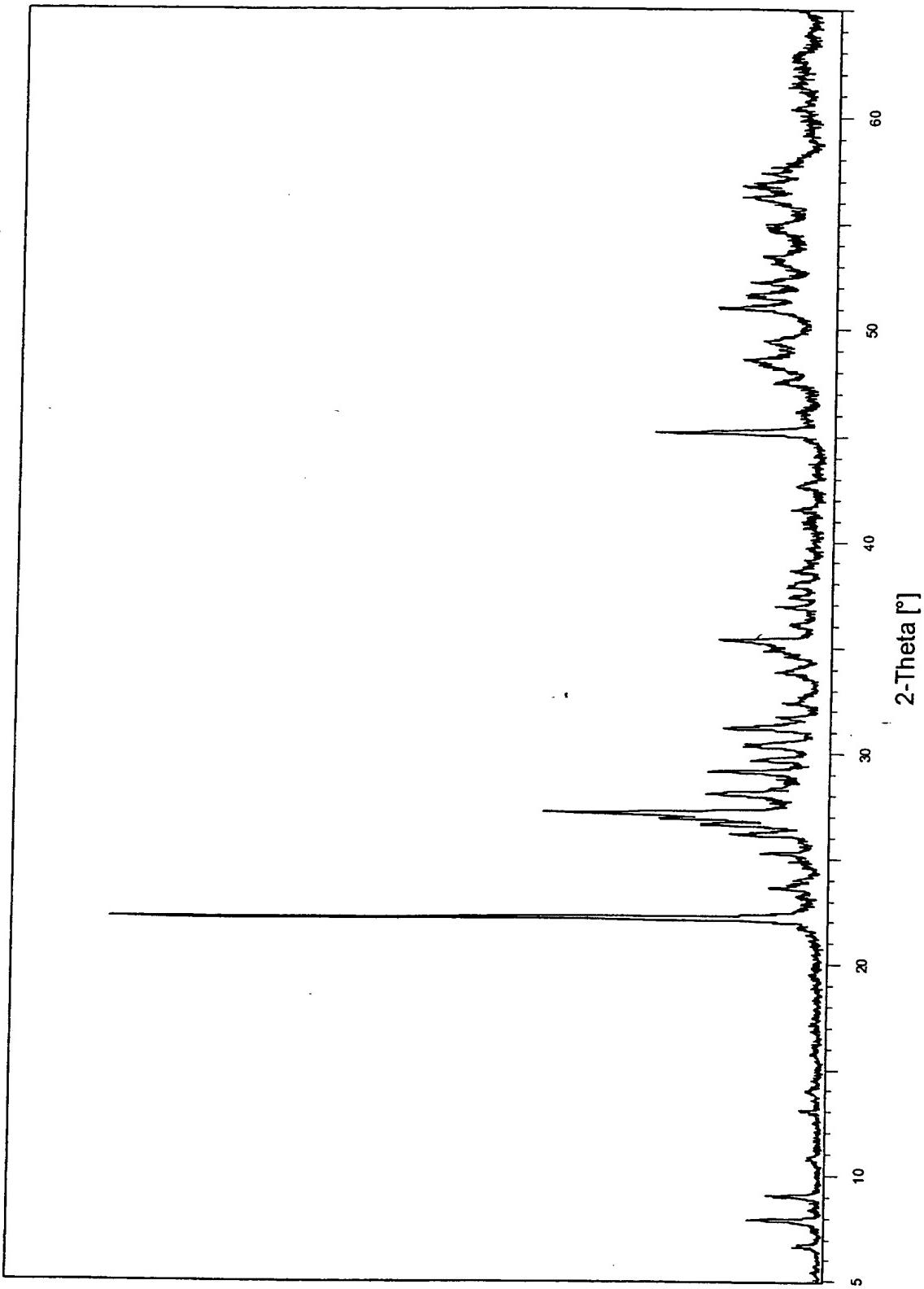


Fig. 12

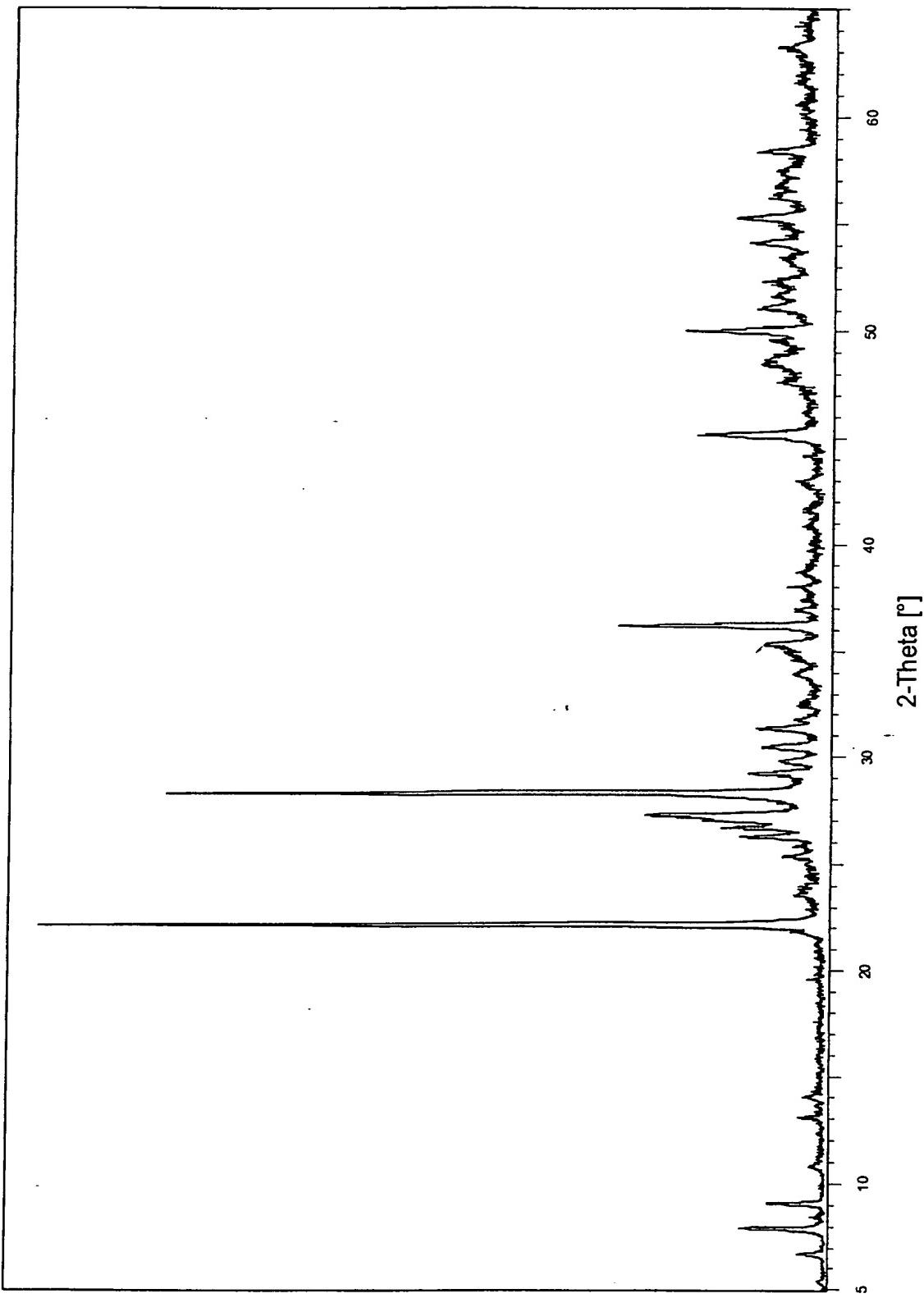


Fig. 13

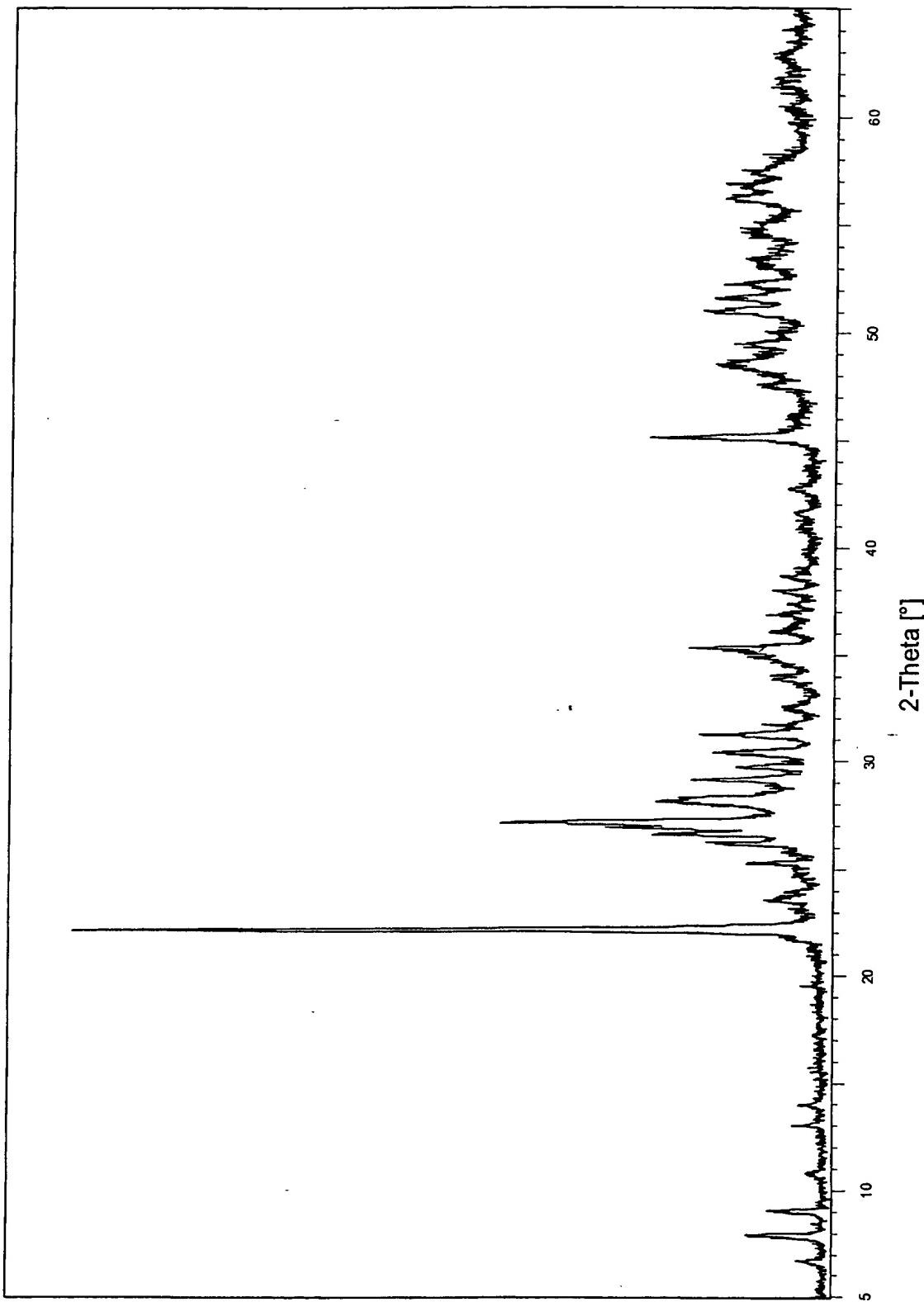


Fig. 14

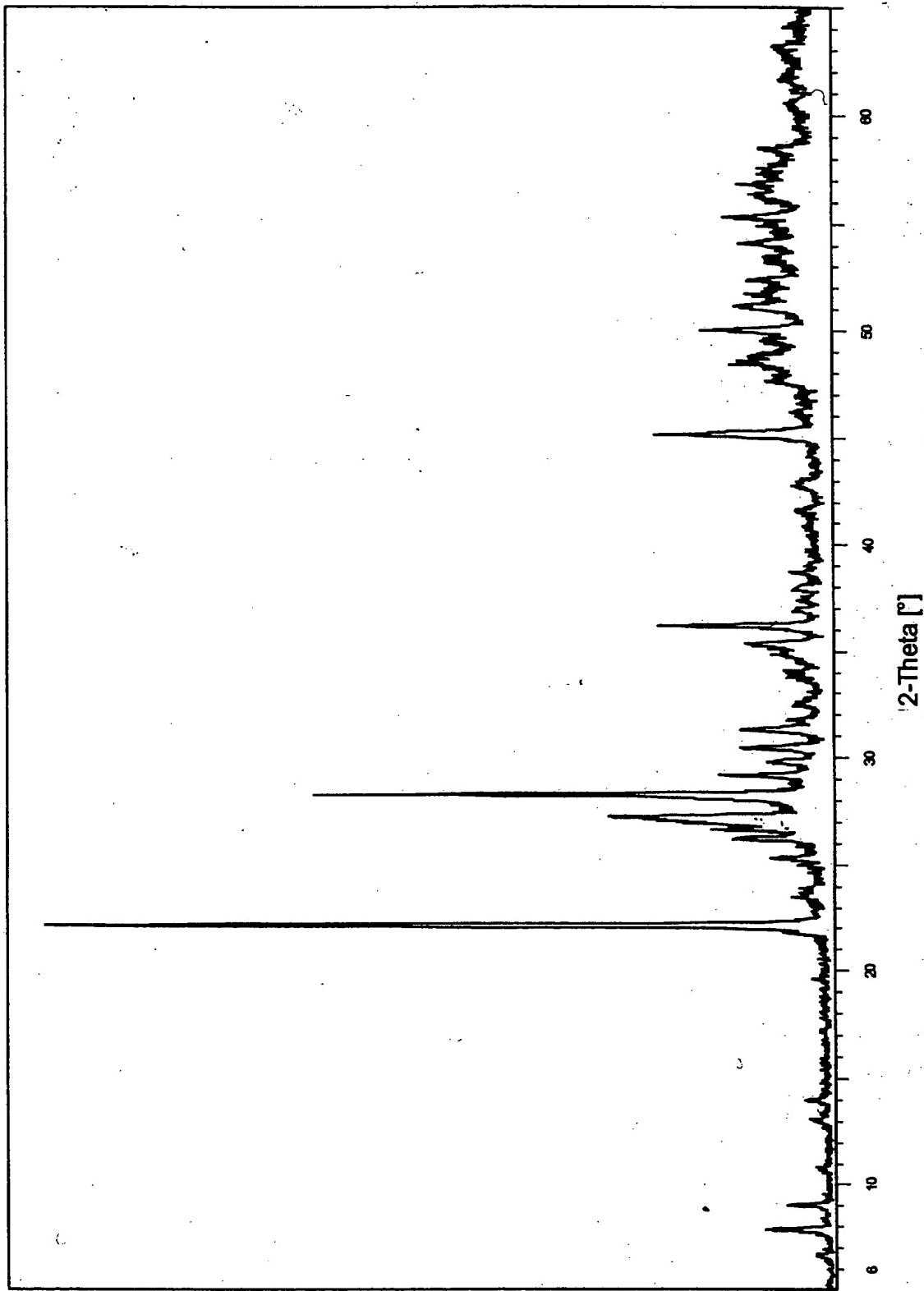


Fig. 15

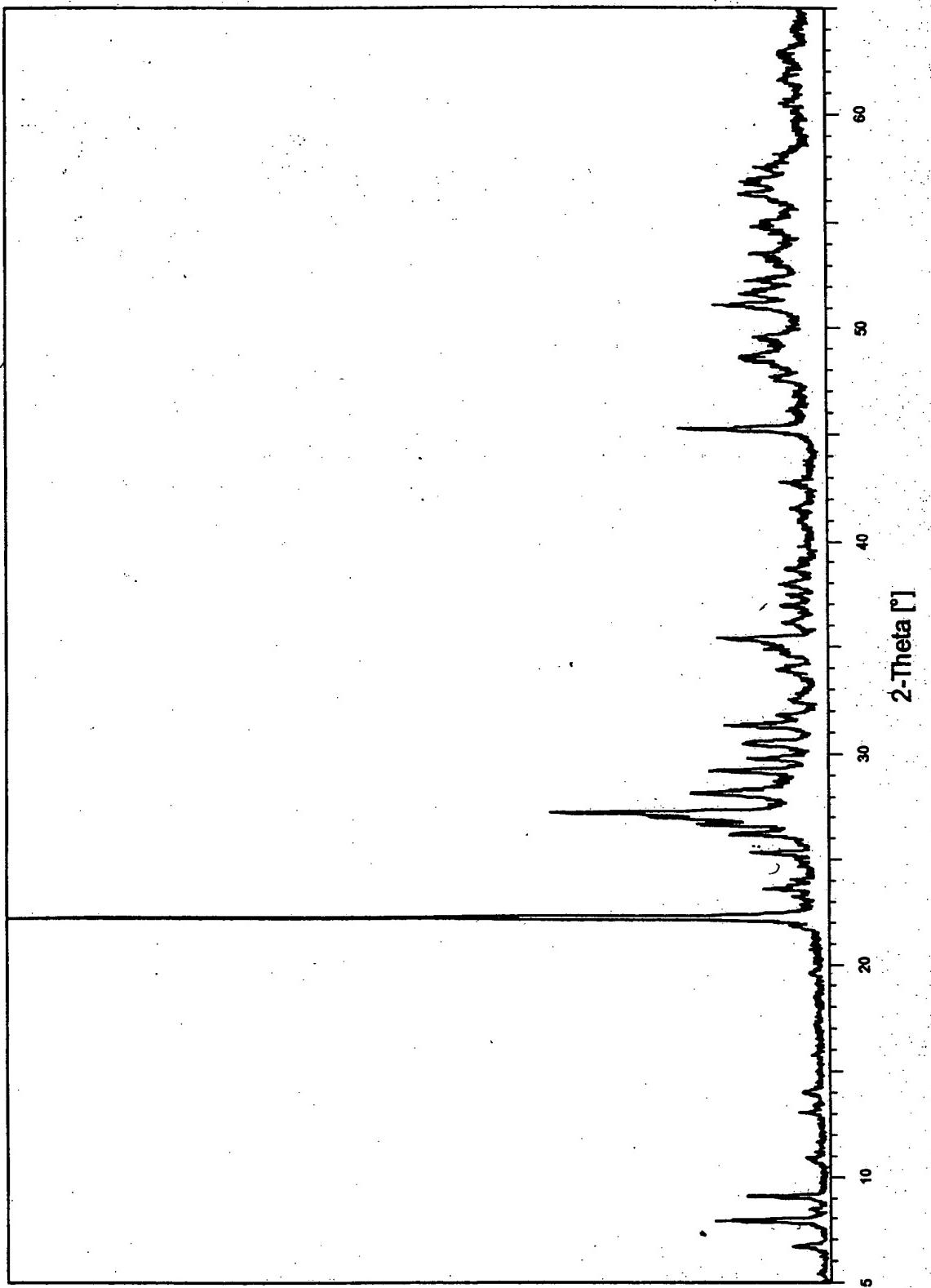
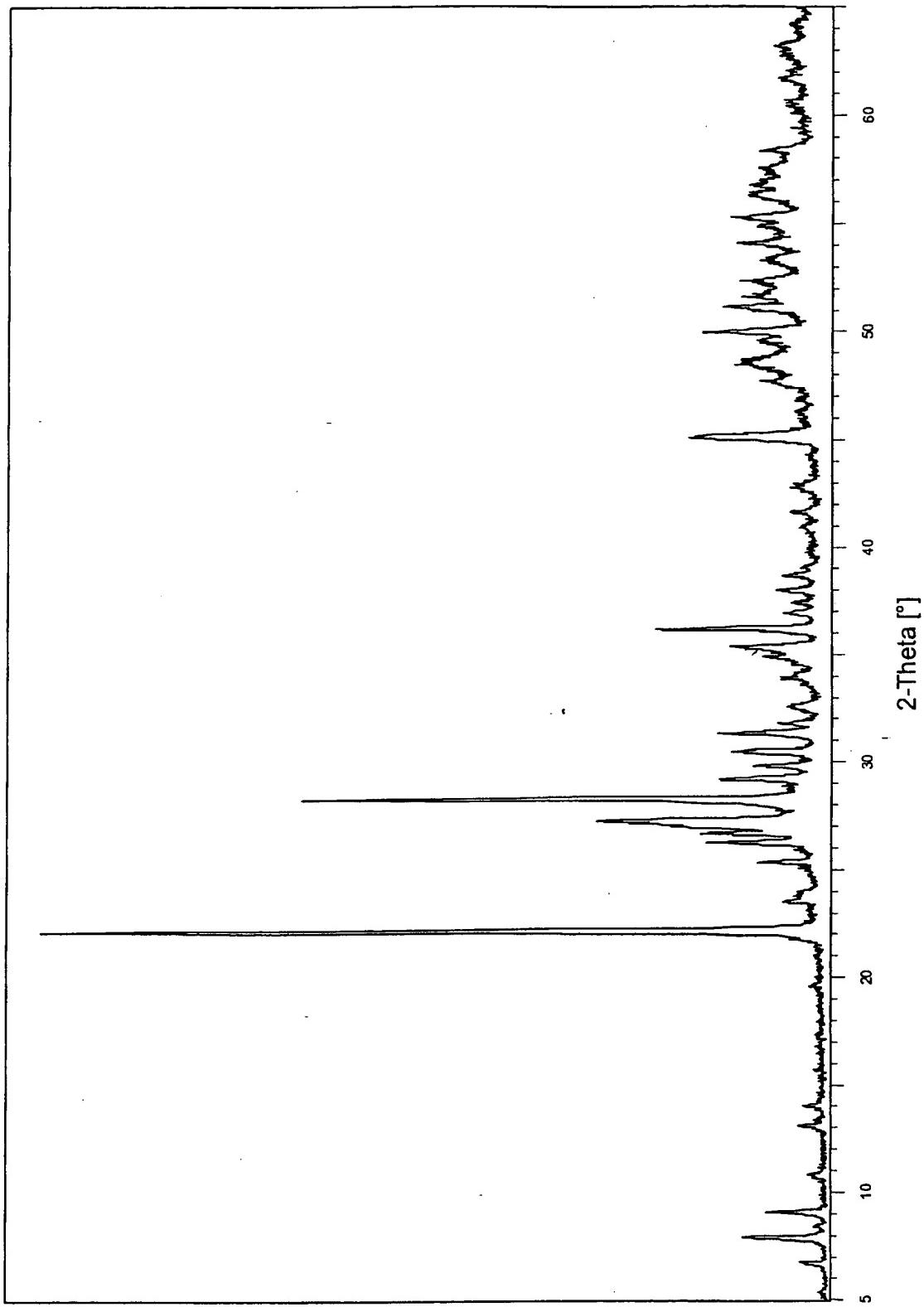


Fig. 16



**Fig. 17**